Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

161. BAND, 3. HEFT

MIT 15 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 16. APRIL 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 130131

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 161 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Neeb, R., Die Ultrarotspektren der Metallanthranilate und ihre analytischen Anwendungen. Mit 10 Textabbildungen 161

Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta, α-Picolinic Acid and Quinaldinic Acid in the Separation and Volumetric Determination of Palladium 179

Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta, α-Picolinic Acid and Quinaldinic Acid in the Separation and Complexometric Determination of Palladium 181

Schulek, E., und K. Burger, Beiträge zur jodometrischen Bestimmung von Phenol auch in Gegenwart von reduzierenden Stoffen 184

Castiglioni, A., Gaschromatographische Analyse von Tetralin-Decalinmischungen. Mit 1 Textabbildung 191

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der analytischen Abteilung des Anorganisch-chemischen Instituts
der Universität Mainz

Die Ultrarotspektren der Metallanthranilate und ihre analytischen Anwendungen

Von
ROLF NEEB

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 26. November 1957)

Einleitung

Die Ergebnisse der an verschiedenen metallorganischen Verbindungen durchgeführten ultrarotspektrographischen Untersuchungen legten die Vermutung nahe, daß auch einige dieser aus der analytischen Chemie bekannten Verbindungen charakteristische UR-Spektren zeigen, aus denen sich unter Umständen zusätzliche analytische Möglichkeiten ergeben könnten.

Vor allem schienen die Verbindungen geeignet, die bisher als Fällungsformen zu gravimetrischen Zwecken Verwendung fanden, da sich hierbei an die unmittelbare Bestimmung sogleich auf einfache Weise die Herstellung der zur Aufnahme der UR-Spektren benötigten Präparate anschließen läßt.

Die vorliegende Arbeit soll zeigen, daß sich auf Grund der unterschiedlichen UR-Spektren zweier metallorganischer Verbindungen eine quantitative Bestimmung der Komponenten auf UR-spektrographischem Wege durchführen läßt und daß man daher gelegentlich durch Verwendung dieser UR-spektrographischen Verfahren auf umständliche Trennungen verzichten kann.

Bei der Untersuchung der Niederschläge verschiedener Kationen mit einer Reihe von Reagentien (Oxin, substit. Oxine, Salicylaldoxim, Anthranilsäure, Kalignost, Na-rhodizonat, Dipikrylamin, Chinaldinsäure) wurde gefunden, daß vor allem die Anthranilate unterschiedliche UR-Spektren zeigen, die daher im folgenden näher untersucht werden.

Die UR-Spektren der Metallanthranilate

Folgende Verbindungen wurden untersucht: Die Anthranilate von Cu^{2+}; Fe^{2+}; Ni^{2+}; Co^{2+}; Zn^{2+}; Cd^{2+}; Mn^{2+}; Hg^{2+}; Ag^{1+}; Pb^{2+}; Na^{1+}; Ba^{2+} und die Anthranilsäure selbst.

Darstellung der Metallanthranilate. Alle Verbindungen wurden nach den in[7] gegebenen Vorschriften gefällt und getrocknet, die dort nicht aufgeführten in analoger Weise. Die Eisen(II)-verbindung entstand als gelbbraune Fällung beim Versetzen einer ganz schwach schwefelsauren, SO_2-haltigen $FeSO_4$-Lösung mit Na-Anthranilatlösung. Der Niederschlag wurde nach einigen Minuten abfiltriert und bei 110° C getrocknet.

Aufnahme der UR-Spektren. Die zu Beginn der Untersuchungen zur Aufnahme der UR-Spektren benutzte Suspension der Niederschläge in Paraffinöl erwies sich bei der Mehrzahl der untersuchten Verbindungen als unbrauchbar, da nur in einigen Fällen Spektren hinreichender Intensität zu erhalten waren. Ferner erschwerten die durch die Inhomogenität der Präparation bedingte diffuse Streuung und die Absorptionsbanden des Paraffinöls die Auswertung der Spektren, die daher Details meist kaum noch erkennen ließen.

Zu allen weiteren Untersuchungen wurden deshalb nur noch KBr-Preßlinge[8,9] hergestellt, die in bekannter Weise die zu untersuchende Substanz in hinreichend homogener Verteilung enthalten und mit denen in allen Fällen brauchbare UR-Spektren erzielt werden konnten.

Herstellung der Preßlinge. Etwa 3—5 mg Anthranilat werden mit 700 mg KBr im Vibrator[1] 3—5 min gemischt und anschließend bei 30 at im Vakuum der Ölpumpe 5 min gepreßt. Der Durchmesser der Preßlinge beträgt 20 mm, die Dicke etwa 0,8 mm.

Technische Daten der Aufnahme. Alle Spektren wurden im NaCl-Bereich (1—15 μ) aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten mit dem vollautomatischen Ultrarotspektrographen von Leitz.

Registrierdauer: normal 0,75 min/μ, 3 : 1 gedehnt 2,25 min/μ. Reziprokes Auflösungsvermögen $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 0{,}0018$ (bei 8,5 μ) bzw. 0,0014 (bei 11 μ).

Ergebnisse. Abgesehen von nur geringen Verschiebungen einzelner Banden zeigen alle untersuchten Spektren mit der Ausnahme des Bereiches von 9—10 μ einen fast gleichen Verlauf, wie er für Anthranilsäure und ihr Na-Salz charakteristisch ist. Zwischen 9 und 10 μ dagegen treten mittelstarke Banden etwa gleicher Form auf, überlagert von den im Na-Salz ebenfalls auftretenden schwächeren Banden bei 9,3 und 9,7 μ Die Lage dieser Banden ist von dem Kation außerordentlich abhängig (siehe Abb. 1). Sie besitzen etwa die gleiche Intensität wie die NH_2-Valenzschwingungsbanden bei 3 μ. Das nicht abgebildete UR-Spektrum des Hg(II)-Salzes zeigt ebenfalls eine ähnliche Bande, deren Spitze bei etwa 9,5 μ liegt. Die UR-Spektren der Pb- und Ag-Salze zeigen in diesem Bereich nur die im Na- und Ba-Salz auftretenden Banden bei 9,3 und 9,7 μ, ohne daß gleichzeitig eine Abweichung in den UR-Spektren in anderen Wellenbereichen zu beobachten wäre. Der außerordentlich starke Einfluß, den die Kationen auf die Lage dieser charakteristischen Banden ausüben, läßt erwarten, daß die Lage der Banden irgendwelchen vom Kation abhängigen Eigenschaften des gesamten Moleküls zugeordnet werden kann, wobei der Stärke der Chelatbindung eine besonders Bedeutung zukommt. Ordnet man die Metalle in der Reihenfolge der Wellenlänge ihrer UR-Bande, so ergibt sich die gleiche Reihen-

folge, wie sie meist bei den Übergangselementen auftritt, wenn man diese nach der Beständigkeit ihrer Chelatverbindungen ordnet[5]. Eine weitere Zuordnung gelingt mit dem 2. Ionisationspotential des Kations, das ja

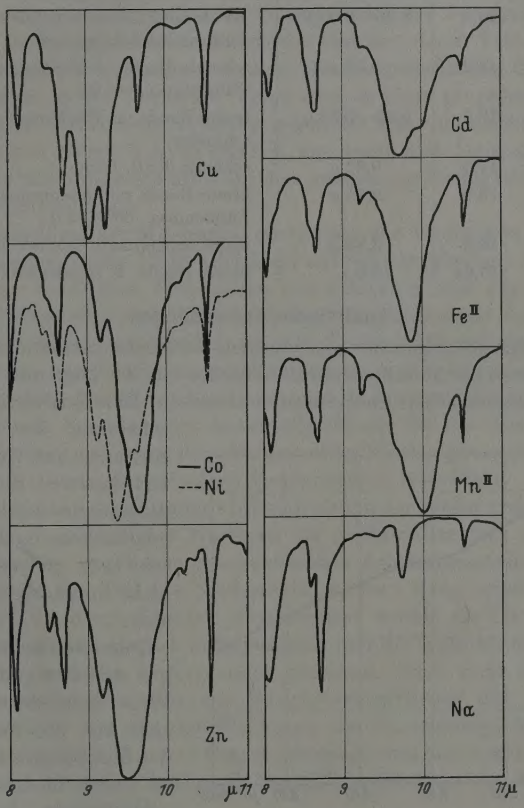

Abb. 1. UR-Spektren der Metallanthranilate (8—11 μ) (Lage der charakteristischen Banden der Anthranilate)

bei den Übergangselementen als proportional der Chelatbeständigkeit betrachtet wird[2] (siehe Tab. 1, S. 164).

Trägt man E_2 gegen die Wellenlänge der Maxima der Chelatbanden auf, so ergibt sich eine fast lineare Beziehung (siehe Abb. 2*, S. 164).

* Anm.: Eine ähnliche Beziehung besteht (mit Ausnahme des Co) auch zu den p_H-Werten des Fällungsbeginns der Anthranilate, wie sie vor kurzem von Holmes u. Mitarb.[4] gemessen wurden.

Tabelle 1. *Wellenlänge der charakteristischen Banden der Metallanthranilate und 2. Ionisationspotentials des Kations*

Kation	E_2 (eV)	Wellenlänge der charakt. Banden	Bemerkungen
Cu^{2+}	20,2	8,95—9,00 μ	Bande bei 9,22 μ tritt in allen Anthranilatspektren auf
Ni^{2+}	18,2	9,35 μ	schmale Bande, Andeutung 2. Bandenmax. bei 9,6 μ
Zn^{2+}	18,0	9,45—9,50 μ	breite Bande, in Mischungen meist schmäler
Co^{2+}	17,4	9,62 μ	schmale deutl. Bande
Cd^{2+}	16,9	9,75 μ	breite Bande mit Andeutung 2. Bandenmax. bei 9,95 μ
Fe^{2+}	16,5	9,84 μ	deutl. ausgeprägte schmale Bande
Mn^{2+}	15,64	10,0 μ	breite Bande, 2. Bandenmax. bei 9,65 μ

Analytische Anwendungen

Die Untersuchungen der analytischen Anwendungsmöglichkeiten der UR-Spektren der Metallanthranilate mußte von der Lage und Intensität der charakteristischen Chelatbanden ausgehen. Eine qualitative Unterscheidung der einzelnen Kationen auf Grund ihrer UR-Spektren dürfte allerdings nur in einzelnen Fällen möglich sein, da die Banden sehr breit und daher meist nicht hinreichend getrennt sind.

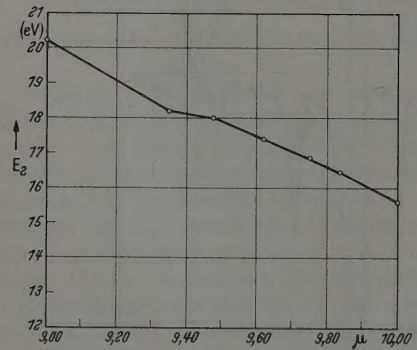

Abb. 2. E_2 und Lage der Chelatbande (9—10 μ) der Metallanthranilate

Quantitative Bestimmungen sind dann auf einfache Weise möglich, wenn man sich auf die Feststellung des Mischungsverhältnisses in einem binären Anthranilatgemisch beschränkt, eine Aufgabe, die durch Ausmessung der Intensitäten der Chelatbanden der beiden Komponenten gelöst werden kann. Die Heranziehung der in der UR-Spektrographie oft gebrauchten integralen Extinktion zur Bestimmung der Intensität dieser Banden stößt allerdings auf Schwierigkeiten, da bei eng zusammenliegenden Banden die integralen Extinktionen auf komplizierte Weise sich aus denen der einzelnen Komponenten zusammensetzen und auch nicht mehr ohne weiteres definiert werden können.

Im Gegensatz dazu läßt sich die maximale Extinktion einer Bande auch dann noch ohne Schwierigkeiten angeben, wenn dicht dabei eine weitere Analysenbande liegt, solange sich die individuellen Bandenmaxima noch deutlich unterscheiden (siehe Abb. 3, 5, 7). Unter Berücksichtigung des durch Streuungen usw. bedingten Untergrundes der Spektren mußten sich dann brauchbare Extinktionsgrößen ergeben, deren Verhältnis zueinander nur noch abhängig von dem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten in der Probe ist. Trägt man in einer graphischen Darstellung dieses Extinktionsverhältnis gegen das Mischungsverhältnis auf, so müssen sich stetige Kurven ergeben, aus denen man bei unbekannten Proben das Mischungsverhältnis aus den gemessenen Extinktionsverhältnissen bestimmen kann.

Die Feststellung der Mischungsverhältnisse von Gemischen aus mehr als zwei Komponenten stößt allerdings auf Schwierigkeiten, da die zur Auswertung benötigten Eichkurven nur schwierig und experimentell ungenau aufzustellen sind. Zur Ableitung der allgemeinen Arbeitsprinzipien ist es daher zweckmäßig, für den Anfang sich auf einfache Mischungen aus zwei Stoffen zu beschränken, deren Gesamtmenge gesondert auf analytischem Wege bestimmt wird, in unserem Beispiel am einfachsten durch Auswaage der Anthranilatfällung. Ist die Gesamtmenge bekannt, so lassen sich aus dem festgestellten Mischungsverhältnis ohne weiteres die Anteile der einzelnen Komponenten berechnen.

Zur praktischen Ausführung wird man also in der Weise vorgehen, daß man die zu bestimmenden Kationen als Anthranilate fällt und unter Beobachtung der gegebenen gravimetrischen Arbeitsvorschrift zur Auswaage bringt. Ein Teil des Niederschlages, etwa 3 mg, wird zur Herstellung des Preßlings benutzt. Anschließend werden die UR-Spektren im interessierenden Bereich aufgenommen und die Extinktion der Analysenbanden und des Untergrundes gemessen. Nach Subtraktion der Untergrundextinktion wird das Extinktionsverhältnis der Analysenbanden gebildet und aus der Eichkurve das dazugehörige Mischungsverhältnis abgelesen. Aus der Gesamtauswaage und den bekannten Umrechnungsfaktoren der Anthranilate erhält man dann die Menge der einzelnen Komponenten.

Im weiteren soll an einigen praktischen Beispielen die Brauchbarkeit und Anwendungsfähigkeit dieses Analysenverfahrens gezeigt werden, wobei besonders auf eine genaue Besprechung der Fehlerquellen Wert gelegt wird.

Anwendungsbeispiele. Es werden Cu/Zn, Cd/Zn und Cu/Cd-Mischungen untersucht. Die Analyse weiterer Mischungen ist auf die gleiche Art möglich.

Gravimetrische Verfahren. Die Fällung und Auswaage der Anthranilate erfolgte nach den bei PRODINGER[7] angeführten Originalvorschriften. Die

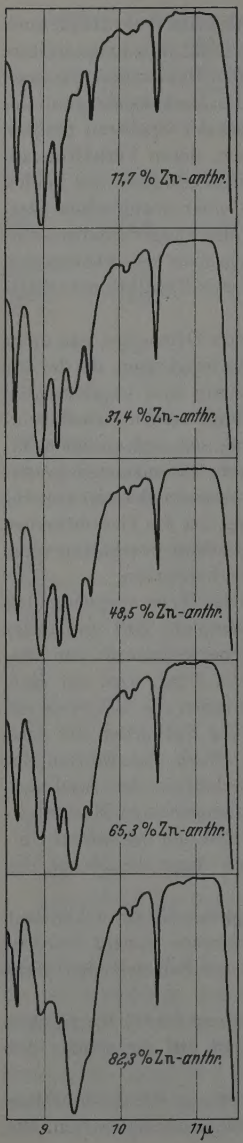

Abb. 3. Die UR-Spektren von Cu/Zn-Anthranilatmischungen

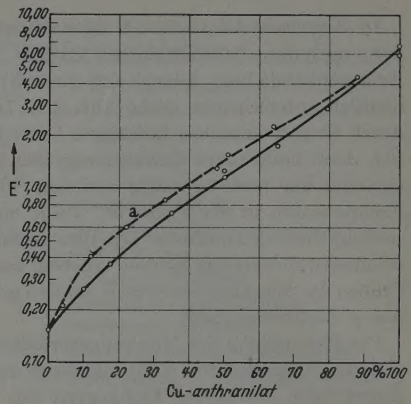

Abb. 4. Eichkurve: Cu/Zn-Anthranilate. *a* Eichkurve aus mechanischen Mischungen, siehe S. 167

Eichlösungen wurden beim Cu und Zn durch Einwaage von reinstem Metall hergestellt. Die Einstellung der Cd-Lösung erfolgte durch Bestimmung als Anthranilat.

Die *Aufnahme der UR-Spektren* erfolgt, wenn nicht anders angegeben, normal, d. h. ohne Dehnung. Vibrationsdauer: 3—5 min, techn. Daten der Aufnahmen: siehe oben.

Die Ausschaltung der Untergrundabsorption bei der Berechnung der Extinktionsverhältnisse erfolgt in der Weise, daß man ein in den Spektren der beiden Reinsubstanzen auftretendes Durchlässigkeitsmaximum in der Nähe der Analysenbanden ausmißt und diesen so erhaltenen Extinktionswert von den Extinktionswerten der Analysenbanden abzieht.

Cu/Zn. Für Kupferanthranilat ist eine Bande bei 8,95 μ charakteristisch, die auch noch neben viel Zink deutlich zu erkennen ist (siehe Abb. 3). Die Zinkbande bei 9,45—9,50 μ ist in Gemischen mit weniger als 10% Zn nicht mehr sicher zu identifizieren. Die Wellenlänge der beiden Banden

bleibt im gesamten Wirkungsbereich unverändert. Eine bei höheren Cu-Gehalten wahrscheinlich auftretende Verschiebung der Zinkbande nach kürzeren Wellenlängen fällt in den Meßfehler der Aufnahmen und ist nicht sicher festzustellen.

Zur Bestimmung der Untergrundabsorption wurde das Durchlässigkeitsmaximum bei 10,75 μ gewählt. Berechnung des Extinktionsverhältnisses E′:

$$E' = \frac{E_{8,95} - E_{10,75}}{E_{9,45} - E_{10,75}}.$$

Abb. 4 zeigt E' aufgetragen gegen % Cu-Anthranilat.

Im einfach log. Koordinatensystem ergibt sich eine schwach gekrümmte Kurve.

Tabelle 2. *UR-spektrographische Bestimmung von Cu und Zn in Anthranilatgemischen*

Metall			Metallanthranilat			Auswaage d. Anthranilate			Element
geg.	gef.	Abw.	geg.	UR-Spektr. gef.	Abw.	theoret.	gef.	Abw.	
mg	mg	%	%	%	%	mg	mg	%	
7,59	7,61	+ 0,26	34,2	35,0	+ 0,08	115,60	114,84	— 0,65	Cu
14,61	14,46	— 1,03	65,3	65,0	— 0,3				Zn
15,38	15,40	+ 0,13	51,5	51,7	+ 0,2	156,70	157,22	+ 0,33	Cu
14,61	14,68	+ 0,48	48,5	48,3	— 0,2				Zn
15,38	15,54	+ 1,04	64,8	64,9	+ 0,1	124,80	126,28	+ 1,19	Cu
8,43	8,51	+ 0,95	35,2	35,1	— 0,1				Zn
1,55	1,56	+ 0,64	13,00	13,0	± 0,00	62,95	63,18	+ 0,37	Cu
10,58	10,56	— 0,19	87,00	87,0	± 0,00				Zn
1,55	1,65	+ 6,46	13,00	13,8	+ 0,8	62,95	63,31	+ 0,52	Cu
10,58	10,52	— 0,57	87,00	86,2	— 0,8				Zn
1,55	1,52	— 1,94	27,4	27,6	+ 0,2	29,95	29,35	— 2,00	Cu
4,22	4,11	— 2,61	72,6	72,4	— 0,2				Zn
3,10	3,14	+ 1,29	60,6	61,5	+ 0,9	27,17	26,94	— 0,85	Cu
2,08	2,01	— 3,38	39,4	38,5	— 0,9				Zn

Die Ergebnisse einiger Beleganalysen gibt Tab. 2. Sie wurden auf die Weise erhalten, daß vorgegebene Metallmengen (Spalte 1) als Anthranilate gefällt und auf UR-spektrographischem Wege die Mischungsverhältnisse (% Gehalt Cu bzw. Zn-Anthranilat, Spalte 5) bestimmt wurden. Unter Berücksichtigung der Auswaage (Spalte 8) ergeben sich dann die Mengen der einzelnen Metalle (Spalte 2). Die Abweichungen der Auswaage (Spalte 9) von der berechneten Summe der Anthranilate (Spalte 7) lassen Rückschlüsse auf die Genauigkeit der gravimetrischen Verfahren zu, während Spalte 6 die Genauigkeit der Ermittlung des Mischungsverhältnisses und Spalte 3 den Fehler der Gesamtbestimmung zeigt.

Cd/Zn. Die Cd-Bande bei 10 μ und die Zinkbande bei 9,45 μ sind auch in Mischungen gut zu unterscheiden und auszumessen (siehe Abb. 5). Bei der Bestimmung der Extinktion der Cd-Bande ist

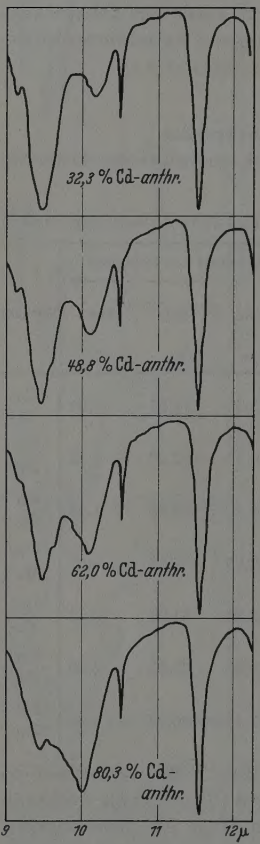

Abb. 5. Die UR-Spektren von Cd/Zn-Anthranilatmischungen

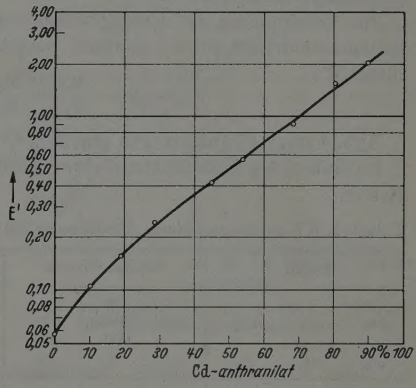

Abb. 6. Eichkurve: Cd/Zn-Anthranilate

aber darauf zu achten, daß diese mit steigendem Zinkgehalt sich nach höheren Wellenlängen verschiebt und die Messung jeweils im Maximum der Bande zu erfolgen hat. 10% Cd in Zink sind ohne Schwierigkeiten, 10% Zn in Cadmium aber nicht mehr sicher festzustellen. Der optimale Bereich liegt zwischen 30 und 70% Cd. Zur Ausschaltung der Untergrundabsorption wird die Extinktion des Durchlässigkeitsmaximums bei 12 μ gemessen. Die Berechnung von E' erfolgt dann nach:

$$E' = \frac{E_{10,0} - E_{12,0}}{E_{9,45} - E_{12,0}}$$

Die Eichkurve zeigt Abb. 6. Im einfach log. Maßstab ergibt sich wieder eine leicht gekrümmte Kurve.

Belegwerte zeigt Tab. 3. Sie werden in der bei Tab. 2 angegebenen Weise erhalten.

Cu/Cd. Die Lage der Cd-Bande ist ebenfalls wieder vom Cd-Gehalt stark abhängig und verschiebt sich nach größeren Wellenlängen mit

Tabelle 3. *UR-spektrographische Bestimmung von Cd und Zn in Anthranilatgemischen*

Metall			Metallanthranilat			Auswaage d. Anthranilate			Element
geg.	gef.	Abw.	geg.	UR-Spektr. gef.	Abw.	theoret.	gef.	Abw.	
mg	mg	%	%	%	%	mg	mg	%	
14,59	14,52	— 0,48	81,08	80,9	— 0,18	92,98	92,75	— 0,25	Zn
5,13	5,18	+ 1,00	18,92	19,1	+ 0,18				Cd
7,13	7,19	+ 0,84	58,3	58,2	— 0,1	63,20	63,96	+ 1,20	Zn
7,69	7,80	— 1,43	41,7	41,8	+ 0,1				Cd
7,13	7,14	+ 0,14	45,8	45,8	± 0	80,37	80,52	+ 0,18	Zn
12,71	12,73	+ 0,16	54,2	54,2	± 0				Cd
2,08	2,02	— 2,88	19,7	19,4	— 0,3	54,27	53,77	— 0,92	Zn
12,71	12,86	— 0,24	80,3	80,6	+ 0,3				Cd
4,21	4,12	— 2,13	31,8	32,1	+ 0,3	65,25	66,17	+ 1,41	Zn
12,71	13,11	+ 3,14	68,2	67,9	— 0,3				Cd
2,08	2,12	+ 1,92	55,15	54,0	— 1,15	19,54	20,32	+ 0,40	Zn
2,56	2,72	+ 6,26	44,85	46,0	+ 1,15				Cd

Tabelle 4. *UR-spektrographische Bestimmung von Cu und Cd in Anthranilatgemischen*

Metall			Metallanthranilat			Auswaage d. Anthranilate			Element
geg.	gef.	Abw.	geg.	UR-Spektr. gef.	Abw.	theoret.	gef.	Abw.	
mg	mg	%	%	%	%	mg	mg	%	
1,07	1,07	± 0	5,57	5,60	+ 0,03	65,55	65,30	— 0,38	Cd
11,71	11,69	— 0,17	94,43	94,40	— 0,03				Cu
2,16	2,19	+ 1,39	11,76	12,0	+ 0,24	62,99	62,80	— 0,30	Cd
10,54	10,48	— 0,57	88,24	88,0	— 0,24				Cu
4,32	4,41	+ 2,09	25,48	26,1	+ 0,62	58,08	57,80	— 0,48	Cd
8,20	8,08	— 1,47	74,52	73,9	— 0,62				Cu
7,36	7,78	+ 5,71	51,6	52,0	+ 0,40	50,63	51,20	+ 1,13	Cd
4,64	4,65	— 0,22	48,4	48,0	— 0,40				Cu
8,72	9,13	+ 4,71	62,2	63,2	+ 1,0	48,19	48,90	+ 1,47	Cd
3,47	3,41	— 1,63	37,8	36,8	— 1,0				Cu
10,90	11,05	+ 1,37	86,0	86,0	± 0	43,56	44,00	+ 1,01	Cd
1,15	1,17	+ 1,74	14,0	14,0	± 0				Cu
6,54	6,41	— 2,00	31,2	30,6	— 0,6	71,78	71,68	— 0,14	Cd
9,37	9,42	+ 0,53	68,8	69,4	+ 0,6				Cu

abnehmendem Cd-Gehalt (Abb. 7). Die Messung der Extinktion erfolgt daher immer im Bandenmaximum, das noch bei kleinen Cd-Gehalten gut zu erkennen ist. Die Messung des Durchlässigkeitsmaximums bei

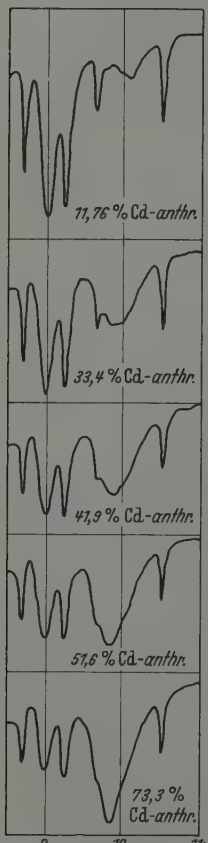

Abb. 7. Die UR-Spektren von Cu/Cd-Anthranilatmischungen

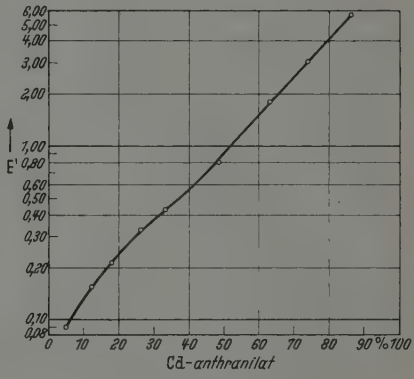

Abb. 8. Eichkurve: Cu/Cd-Anthranilate

10,7 μ dient wieder zur Untergrundkorrektion. E' berechnet sich nach:

$$E' = \frac{E_{10,0} - E_{10,75}}{E_{8,9} - E_{10,75}}.$$

Im einfachlog. Maßstab ergibt sich eine nahezu gerade Linie, die bei kleineren Cd-Gehalten schwach gekrümmt verläuft (Abb. 8).

Die Cu-Bande ist bei Cu-Gehalten bis zu 5% deutlich zu erkennen, die untere Grenze der Nachweisbarkeit der Cd-Bande liegt bei etwa 10% Cd.

Belegwerte gibt Tab. 4. Das Verfahren gibt für Kupfer genauere Werte als für Cd. Vielleicht ist ganz allgemein der Fehler für die Komponente, die sich mit dem Reagens am sichersten gravimetrisch bestimmen läßt, am kleinsten. Unterschiede der Löslichkeit, der vollständigen Ausfällung usw. spielen gewiß eine Rolle.

Wie diese Versuche zeigen, ist es durchaus möglich, Eichkurven aufzustellen, in denen ein bestimmtes Extinktionsverhältnis zweier charakt. Banden als Funktion des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten im Anthranilatgemisch dargestellt wird. Es ergibt sich daraus

die Möglichkeit, in einem Gemisch zweier Stoffe, deren Gesamtmenge nach einem der üblichen analytischen Verfahren bestimmt wird, nach Überführung in geeignete Verbindungen UR-spektrographisch das Mischungsverhältnis und daraus die Menge der einzelnen Bestandteile zu bestimmen. Die praktische Brauchbarkeit und Anwendungsfähigkeit hängt allerdings weitgehend von der Genauigkeit des Verfahrens ab. Es ist daher unerläßlich, die Fehlerquellen der Methode genauestens zu kennen, um daraus auf die erreichbaren Analysengenauigkeiten schließen zu können.

Diskussion der Fehlerquellen

1. Fehler der gravimetrischen Bestimmung. Je nach dem gewählten Reagens kann dieser Fehler außerordentlich groß werden. Bei der Aufstellung der Eichkurve ist es daher unbedingt empfehlenswert, aus der vorgegebenen bekannten Menge der Metalle sich die Auswaage der Summe der Anthranilate zu berechnen und mit der gefundenen Auswaage zu vergleichen. Fällungen, bei denen größere Abweichungen auftreten, sind zu verwerfen. Bei den Anthranilaten war diese Abweichung zwischen gefundener und berechneter Auswaage selten größer als 1—2%. Naturgemäß hängt dieser Fehler von der genauen Kenntnis der Bedingungen ab, bei denen quantitative Fällungen zu erhalten sind.

Von einer fehlerhaften gravimetrischen Bestimmung wird neben der Berechnung der Einzelkomponenten aus den UR-spektrographisch ermittelten Mischungsverhältnissen auch die Ermittlung des Mischungsverhältnisses selbst beeinflußt, und zwar besonders dann, wenn die Fällungen der beiden Elemente stark voneinander abweichende Eigenschaften besitzen, z. B. p_H-Wert der Fällung, Löslichkeit usw. In allen diesen Fällen ist auf eine sorgfältige Einhaltung der Fällungsvorschrift zu achten. Weichen die Fällungsvorschriften der beiden Kationen erheblich voneinander ab, so wird man versuchen, eine für beide Kationen gemeinsame Fällungsvorschrift auszuarbeiten. Im anderen Falle wird eine Verwendung zu UR-spektrographischen Bestimmungen kaum möglich sein.

Tabelle 5. *Abhängigkeit von E′ von der Registrierung: Cu/Zn-Anthranilat*

Normal		3 : 1 gedehnt	
E′	% Cu-Anthr.	E′	% Cu-Anthr.
1,120	49,1	1,199	51,8
1,092	48,2	1,197	51,7
1,122	49,2	1,189	51,5
1,133	49,5	1,193	51,6
1,136	49,6	1,191	51,5

2. Fehler der Registrierung. Einen verhältnismäßig großen Fehler bringt die automatische Registrierung der Durchlässigkeitskurven. Wie Tab. 5

zeigt, wird eine Erhöhung der Schreibgenauigkeit bei 3 : 1 gedehnter Registrierung erzielt.

Die Werte dieser Tabelle wurden auf die Weise erhalten, daß von einem Cu/Zn-Anthranilatpreßling bei unveränderter Halterung desselben je 5 Aufnahmen hintereinander gemacht und aus dem berechneten Verhältnis der Extinktionen E' und aus der zugehörigen Eichkurve die Werte für % Cu-Anthranilat abgelesen wurden*.

3. Fehler bei der Herstellung der Preßlinge. Gelegentlich entstehen Preßlinge, die einen besonders starken Untergrund zeigen, wohl infolge ungenügender Umschließung der Probekörnchen durch KBr und der dadurch entstehenden starken Streuung im Präparat. Da die Berechnung von E' von drei zu messenden Extinktionswerten abhängt und einer davon, nämlich der des Untergrundes, zweimal in die Rechnung eingeht, wird gerade der genauen Messung dieses Wertes eine besondere Bedeutung zukommen. In der Regel allerdings ist die Untergrundabsorption so gering (10—20%), daß selbst kleine Abweichungen der Registrierung das Ergebnis kaum beeinflussen. Ist dagegen infolge unglücklicher Präparation des Preßlings der Untergrund erheblich größer, so wird das endgültige Meßergebnis E' stärker von den Meßfehlern der Untergrundextinktion beeinflußt, so daß solche Werte meist ungenauer sind.

Ein weiterer Fehler liegt in der durch Vibration erfolgenden Mischung der Proben mit KBr vor dem Preßvorgang, da hier besonders bei empfindlichen Proben infolge der auftretenden mechanischen Kräfte und der damit verbundenen lokalen Erhitzung[10] Veränderungen der Probesubstanz auftreten können. Besteht die Probe aus mehreren Komponenten, so wird naturgemäß diejenige mit der geringeren Beständigkeit am meisten verändert werden, so daß das UR-Spektrum der Mischung unter Umständen eine scheinbare Änderung des Mischungsverhältnisses ergeben kann.

Tabelle 6. *Abhängigkeit von E' von der Vibrationsdauer* (Cu/Cd-Anthranilat)

min Vibr.Dauer	E'	% Cd	E'	% Cd
3	1,456	58,3	0,272	22,5
6	1,528	58,5	0,255	21,4
10	1,444	58,0	0,247	20,9

Ausgedehnte Versuche an Anthranilatmischungen haben gezeigt, daß diese in der Regel recht unempfindlich gegen Änderungen der Vibrationsbedingungen sind. Wie sich aus den Werten der Tab. 6 ergibt, treten

* Noch genauere Werte sind bei dem verwendeten Spektrometer zu erhalten, wenn die Wellenlängen von Hand eingestellt und die Durchlässigkeit bei entkoppelter Schreibtrommel über eine gewisse Zeit hinweg registriert wird.

allerdings bei Mischungen, deren Komponenten recht unterschiedliche Beständigkeiten besitzen, besonders bei geringen Gehalten an der schwächeren Komponente, bei längerer Vibrationsdauer Abweichungen von E' auf, die eine Zunahme der beständigeren Komponente vortäuschen.

Die Werte der Tab. 6 wurden auf die Weise erhalten, daß etwa 15 bis 18 mg Anthranilat mit 3,5 g KBr gründlich im Mörser verrieben und anschließend Anteile von 700 mg im Vibrator die angegebenen Zeiten gemischt wurden. Die Aufnahme der UR-Spektren erfolgte 3 : 1 gedehnt.

Nach 10 min Mischung im Ardenne-Vibrator sinkt der Cd-Gehalt des Cd/Cu-Anthranilats mit geringem Cd-Gehalt um fast 2%, während die Probe mit höherem Cd-Gehalt kaum eine Abnahme zeigt (Tab. 6). In Cd/Zn-Anthranilatmischungen liegen die Verhältnisse ähnlich: Nur Proben mit geringem Cd-Gehalt zeigen bei steigenden Vibrationszeiten geringe Abnahmen. In Cu/Zn-Anthranilatmischungen sind keine Veränderungen feststellbar.

Diese Untersuchungen legen nahe, für jede neue Analysenmischung die Abhängigkeit der Extinktionsverhältnisse von den Mischungsbedingungen genauestens festzustellen, um gegebenenfalls durch Einhalten bestimmter Vibrationszeiten vergleichbare Bedingungen bei der Aufstellung der Eichkurven zu erreichen.

4. Einfluß der Fällungsbedingungen auf das Extinktionsverhältnis der Chelatbanden. Von außerordentlicher Bedeutung für die Ausarbeitung von UR-spektrographischen Analysenverfahren unter Verwendung fester metallorganischer Verbindungen, insbesondere von Chelaten, ist das UR-spektrographische Verhalten von Mischkristallen (festen Lösungen) dieser Stoffe. Experimentell ergibt sich folgendes: Vergleicht man die UR-Spektren von Anthranilatmischungen, die einmal durch Verreiben der reinen Komponenten, das andere Mal durch gemeinsames Ausfällen aus wäßriger Lösung erhalten worden sind, so zeigt sich bei allen untersuchten Mischungen (Cu/Cd, Cu/Zn, Cd/Zn), daß die nach jedem Verfahren erhaltenen Eichkurven erheblich voneinander abweichen. Die ursprünglich gehegte Hoffnung, die Eichkurve zur UR-Analyse durch Aufnahme der Spektren mechanischer Mischungen zu erhalten, mußte also sehr bald aufgegeben werden, und es erwies sich als notwendig, die Eichproben in der gleichen Weise wie bei der Analyse herzustellen.

Die Abweichungen sind meist erheblich. Abb. 4 (S. 166) zeigt die beiden Eichkurven für Cu/Zn-Anthranilatmischungen. Bei Cu/Cd und Cd/Zn-Mischungen ergeben sich ähnliche Kurven. Bei der vorläufigen röntgenographischen Untersuchung der Fällungen nach Debye-Scherrer hat sich gezeigt, daß bei Cd/Cu und Cd/Zn-Mischfällungen in beiden Fällen vermutlich eine echte Mischkristallbildung vorliegt. Das

Gitter wird dabei mit steigendem Cd-Gehalt aufgeweitet. Die Debye-Scherer-Aufnahmen der Cu/Zn-Gemische zeigen nur so geringe Unterschiede, daß man bei offenbar fast gleichen Gittern der beiden reinen Komponenten ebenfalls wieder eine Mischkristallbildung annehmen darf.

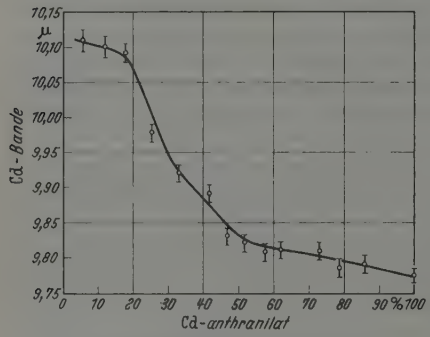

Abb. 9. Abhängigkeit der Lage der Cd-Bande (9,8 μ) vom Cd-Gehalt. (Cu/Cd-Anthranilatmischungen)

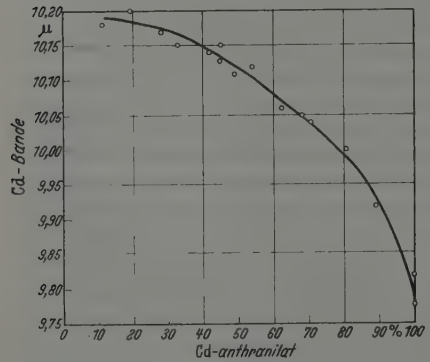

Abb. 10. Abhängigkeit der Lage der Cd-Bande vom Cd-Gehalt (Cd/Zn-Anthranilatmischungen)

Neben diesen Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen der charakteristischen Banden der Chelatverbindungen in Mischkristallen treten aber auch in einigen Fällen deutlich nachweisbare Verschiebungen der Wellenlänge der Bandenmaxima auf. Besonders die Cd-Anthranilatbande bei 9,75 μ ist in Mischungen mit Cu und Zn-Anthranilat (gemeinsam ausgefällt!) nach größeren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebungen sind recht beträchtlich (siehe Abb. 5 u. 7, S. 168 u. 170) und betragen bis zu 0,4 μ. Abb. 9 gibt diese Verhältnisse in Cu/Cd-Mischungen wieder. Die graphische Darstellung zeigt, daß in einem bestimmten Cd-Bereich, 20—50% Cd, die stärksten Änderungen der Wellenlänge auftreten.

In Cd/Zn-Gemischen (siehe Abb. 10) dagegen tritt eine gleichförmige Verschiebung im gesamten Mischungsbereich auf.

In Cu/Zn-Anthranilatmischungen treten keine deutlichen Verschiebungen der Lage der charakteristischen Banden auf.

Bei der Messung der Extinktion dieser Banden ist, wie bereits früher erwähnt, darauf zu achten, daß jeweils die Durchlässigkeit im Bandenmaximum gemessen wird, wobei man außer den Intensitätsverhältnissen

auch aus der Lage dieser Maxima schon einen Anhaltspunkt über die etwaige Zusammensetzung der Probe erhalten kann.

Diese Versuche und Zusammenstellungen lassen erwarten, daß die UR-Spektrographie auch von einiger Bedeutung bei der Untersuchung der Mischkristallbildung von Chelaten sein kann, da man in den charakteristischen Banden der Chelate experimentell leicht zugängliche Parameter besitzt, die in vielen Fällen offenbar außerordentlich durch Mischkristallbildung beeinflußt werden und so gewissermaßen empfindliche Indicatoren für die einzelnen Chelate im gemeinsamen Gitter darstellen!

Für die praktische Analyse ist nun aber neben den bei der Auswertung der UR-Spektren zu berücksichtigenden Bandenverschiebungen vor allem die Abhängigkeit der Extinktionsverhältnisse der Chelatbanden von den Fällungsbedingungen von Interesse, da die Art und Weise der Bildung des Niederschlages von Einfluß auf die Zusammensetzung der Kristalle und, vice versa, auf die Extinktionswerte der charakteristischen Banden sein wird. Fällt man langsam oder schneller, so werden Kristalle entstehen, deren Zusammensetzung im Verlaufe der Fällung sich in verschiedenem von der Fällungsgeschwindigkeit und -temperatur abhängigem Maße ändern dürfte. Ist nun die Lage der Chelatbande von der Zusammensetzung des (Misch-)Kristalls abhängig, so wird bei stark wechselnder Zusammensetzung der Kristalle eine erheblich verbreiterte Bande auftreten. Da nun aber alle hier gemachten Extinktionsmessungen auf der Messung der maximalen Extinktion der Bande beruhen, die im Gegensatz zur integralen Extinktion bei verbreiterten Banden wesentlich geringere Werte ergibt, werden sich in solchen Fällen vom tatsächlichen Wert abweichende Größen des Extinktionsverhältnisses E' ergeben.

Um nun den Einfluß der Fällungsbedingungen auf die Extinktion bei verschiedenen Anthranilatmischungen zu zeigen, wurden eine Reihe von Fällungen in der Weise ausgeführt, daß sowohl Fällungstemperatur als auch Reagenszugabe variiert wurden.

Im einzelnen wurde so verfahren: Nach dem Eindampfen der salzs. Lösungen der Kationen wurden die Rückstände mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung gegen Methylorange neutralisiert und aus 60 ml mit 10 ml 3%iger Na-anthranilatlösung, einmal bei 75° C und einmal bei 95° C, gefällt, wobei der Reagenszusatz sowohl tropfenweise als auch im Guß erfolgte. Waschen und Trocknen erfolgte wie üblich. Die Anthranilatauswaagen lagen bei 100—120 mg. Alle UR-Spektren wurden 3:1 gedehnt aufgenommen. Die Auswertung erfolgte wie oben beschrieben unter Zugrundelegung der angegebenen Eichkurven. Die Ergebnisse gibt Tab. 7 (S. 176).

In Cu/Cd und Cd/Zn-Mischungen zeigen die UR-Spektren der Proben, die durch tropfenweisen Reagenszusatz gefällt wurden, eine deutliche Abflachung und Verbreiterung der 9,8 μ Cd-Bande bei unveränderten Cu- und Zn-Banden. Erstaunlicherweise sind trotz der Unterschiede im Aussehen der Banden die gemessenen Extinktionsverhältnisse praktisch

die gleichen. Im Gegensatz dazu treten in den UR-Spektren der Cu/Zn-Mischungen kaum Unterschiede in Gestalt und Lage der Banden auf; dennoch weichen die Extinktionsverhältnisse E' der Proben, bei denen sich die Art des Reagenszusatzes unterscheidet, erheblich voneinander ab. Die Fällungstemperatur dagegen scheint in allen Beispielen ohne größeren Einfluß zu sein.

Tabelle 7. *Abhängigkeit von E' von den Fällungsbedingungen*

Fällungsweise (Reagenszusatz)	Temp.	Cu/Cd		Cu/Zn		Cd/Zn	
		E'	% Cd	E'	% Zn	E'	% Cd
im Guß	95°	0,902	48,0	1,286	54,0	0,582	55,0
	75°	0,852	47,0	1,219	52,6	0,550	53,5
tropfenweise . . .	95°	0,900	48,0	0,991	45,0	0,572	54,5
	75°	0,919	48,5	1,018	46,2	0,572	54,5

Diese Versuchsergebnisse zeigen, daß das Extinktionsverhältnis zweier charakteristischer Chelatbanden, wie es zur Feststellung des Mischungsverhältnisses herangezogen wird, in komplizierter Weise sich aus einzelnen Extinktionswerten zusammensetzt und daß oft überraschenderweise dieses Extinktionsverhältnis (E') sich als verhältnismäßig konstant, in einigen Fällen (Cu/Zn) aber gegen alle Erwartungen als außerordentlich abhängig von den Fällungsbedingungen erweist. Es ist daher bei neuen Mischungen, die auf die beschriebene Weise URspektrographisch analysiert werden sollen, unbedingt notwendig, diese Verhältnisse vor der Aufstellung der Eichkurve sorgfältig experimentell zu prüfen, um die Fehlermöglichkeiten genauestens kennenzulernen, und ihren Einfluß auf die Genauigkeit des Analysenergebnisses abschätzen zu können. Das gleiche gilt sinngemäß auch für die weiter oben beschriebenen Fehlerquellen, die in Tab. 8 noch einmal kurz zusammengefaßt sind. Zusätzlich angeführt werden darin die Fehler bei der Ausmessung der Spektren, die bei einer Schreibbreite von 15 cm und einer Meßgenauigkeit von 0,2—0,3 mm die angegebene Größe besitzen. Da E' nach den oben gegebenen Gleichungen von drei einzeln gemessenen Extinktionswerten abhängt, beträgt der Gesamtfehler bei der Auswertung also etwa 0,5—1%.

Der apparative Fehler (Meßfehler) macht also den geringsten Anteil der Gesamtfehler aus, während die Fehler bei der Fällung, der gravimetrischen Bestimmung und der Herstellung des Preßlings von weit größerer Bedeutung für die Analysengenauigkeit sind. Durch Auswahl entsprechender Fällungsformen für die UR-Analyse lassen sich diese Fehler weitgehend herabsetzen, so daß also die Brauchbarkeit der Methode in erster Linie von der Auswahl der nach den verschiedenen Gesichtspunkten geeigneten Verbindungen abhängt. Der Gesamtfehler, wie

er sich aus der Tab. 8 ergibt, beträgt etwa 2—3%, in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Fehlern der Tab. 2, 3 und 4. Die Genauigkeit der Methode ist also mit der colorimetrischer Analysenverfahren vergleichbar.

Tabelle 8. *Zusammenstellung von Fehlermöglichkeiten bei der UR-spektrographischen Analyse von Anthranilatgemischen*

Fehlerquelle	Art des Fehlers	Größe des Fehlers	Einfluß auf Endergebnis
Grav. Best. . . .	Fehler der Auswaage	± 1%	± 1%, kombiniert mit Fehler der Best. von E'
automat. Registr. normal	ungenaues Schreiben der Durchläss.-Kurven	± 2%	± 2%
automat. Registr. 3:1	ungenaues Schreiben der Durchläss.-Kurven	± 0,5%	± 0,5%
Präp. des Preßlings	starker Untergrund Veränderungen b. Mischung der Probe mit KBr	± 5% meist gering, im Einzelfall größer	Aufn. unbrauchbar vernachlässigbar bei konstanten Misch.-Verh.
Fällung der Niederschläge	Zusammensetzung d. N. → versch. Mischkristalle	10—20% (Cu/Zn) gering (Cd/Zn, Cu/Cd)	vernachlässigbar bei konstanten Fällg.bed.
Ausmessung der UR-Spektren	Meßfehler bei Best. der Durchlässigkeit	± 0,2—0,3% (je Einzelmess.)	0,5—1%

Ausblick

Neben der Bestimmung des Mischungsverhältnisses binärer Mischungen gelingt es wahrscheinlich auch auf UR-spektrographischem Wege, die Gesamtmenge der im Preßling enthaltenen metallorganischen Verbindungen zu ermitteln und so mit dem gleichfalls gefundenen Mischungsverhältnis die vollständige Analyse durch Auswertung von UR-Banden durchzuführen. Besonders für kleinere Metallmengen, deren gravimetrische Bestimmung nur ungenau durchzuführen ist, scheint dies von einigem Interesse zu sein, da auf diese Weise bei Verwendung handelsüblicher Einsätze für Mikropreßlinge (etwa 11 mm ⌀) sich die Bestimmungsgrenzen außerordentlich herabsetzen lassen. Zweckmäßigerweise wird man dann die Niederschläge in organischen Lösungsmitteln auflösen und diese Lösungen auf dem zur Herstellung des Preßlings eingewogenen KBr eintrocknen. Die quantitative Überführung auch kleinerer Niederschlagsmengen in das KBr-Scheibchen dürfte auf diese Weise möglich sein.

Im Hinblick auf die organischen Reagentien zeigte sich, daß fast alle untersuchten Niederschläge der Kationen mit den verschiedenen Reagentien UR-spektrographisch zu unterscheiden sind. Es ergeben sich so zahlreiche analytische Möglichkeiten, die besonders in einigen Gruppen

von Elementen, die sonst nur schwer nebeneinander analytisch zu bestimmen sind, Bedeutung erlangen dürften. Das gleiche gilt auch für Anionen, die nicht nur als feste einfache Salze[6] oder in wäßrigen Lösungen[3] UR-spektrographisch analysiert werden können, sondern auch als schwerlösliche Fällungen mit gewissen organischen Basen, wobei eine Selektivität der Fällung bei Gemischen nur von Vorteil ist.

Außer den Verbindungen, die auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit bisher zur Analyse weitgehend benutzt wurden, sind natürlich auch alle die Verbindungen geeignet, die sich präparativ leicht darstellen lassen, und die in ihren UR-Spektren unterschiedliche Banden aufweisen. Die Bestimmung der Gesamtmenge der Bestandteile muß, falls es auf UR-spektrographischem Wege nicht möglich ist, auf andere Weise neben der Herstellung der zur UR-Analyse benötigten Proben erfolgen.

Eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit durch Ausarbeitung von Differentialanalysen, die heute mit den meisten handelsüblichen Zweistrahl-Spektrographen ohne weiteres möglich sind, läßt die Methode auch unter diesem Gesichtspunkt als aussichtsreich erscheinen.

Zusammenfassung

Es wurden die UR-Spektren der Anthranilate verschiedener Kationen aufgenommen. Aus dem Extinktionsverhältnis zweier für jedes einzelne Kation charakteristische Bandenmaxima läßt sich das Mischungsverhältnis zweier Anthranilate in ihrem binären Gemisch bestimmen. Aus der auf gravimetrischem Wege ermittelten Gesamtmenge der beiden Komponenten werden dann unter Umgehung einer Trennung die Menge der Einzelbestandteile ermittelt. Die Grundzüge und Fehlerquellen des Verfahrens werden angegeben. Die erreichbare Analysengenauigkeit beträgt etwa $\pm$ 2—3%.

Die UR-spektrographischen Untersuchungen wurden mit einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Gerät durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Geilmann danke ich für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit, Herrn Dr. Eichhoff für die freundliche Hilfe bei der Ausführung der UR-spektrographischen Aufnahmen.

Literatur

[1] von Ardenne, M.: Angew. Chem. **54**, 144 (1941). — [2] Calvin, M., u. N. C. Melchior: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3270 (1948). — [3] Duval, Cl.: Mikrochim. Acta **1956**, 741; vgl. diese Z. **153**, 278 (1956). — [4] Holmes, F., K. G. Reed u. W. R. C. Crimmin: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 312 (1956); vgl. diese Z. **156**, 359 (1957). — [5] Mellor, D. P., u. L. L. Maley: Nature (London) **159**, 370 (1947); **161**, 436 (1948). — [6] Miller, F. A., u. Ch. H. Wilkins: Analyt. Chemistry **24**, 1253 (1952); vgl. diese Z. **141**, 121 (1954). — [7] Prodinger, W.: Org. Fällungsmittel in der quant. Analyse, 1954. — [8] Schiedt, H., u. H. Reinwein: Z. Naturforsch. **76**, 270 (1952). — [9] Stimson, M. M., u. M. J. O'Donnell: J. Amer. chem. Soc. **74**, 1805 (1952). — [10] Wiberley, S. E., J. W. Sprague u. J. E. Campbell: Analyt. Chemistry **29**, 210 (1957); vgl. diese Z. **158**, 202 (1957).

Dr. R. Neeb, Mainz, Anorg. chem. Institut der Universität

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

α-Picolinic Acid and Quinaldinic Acid in the Separation and Volumetric Determination of Palladium

By
A. K. Majumdar and J. G. Sen Gupta

(Eingegangen am 7. November 1957)

α-Picolinic acid[1] and quinaldinic acid[2] have been found to be very effective reagents for the gravimetric estimation and separation of palladium from a large number of ions[1,2]. The picolinate and the quinaldinate of palladium, though highly stable to heat and to other complex forming agents, dissolve easily in potassium cyanide solution. Based on this solubility, a method has been developed for the volumetric estimation of palladium reported herein.

The palladium complex, after separation from the ions mentioned in previous communications[1,2], is dissolved in potassium cyanide solution, the excess of which is back-titrated with standard silver nitrate solution. The method is very rapid and the results are quite satisfactory when lower amounts of palladium are present. The quantity of palladium should be within 2 to 15 mg when precipitated by picolinic acid and 2 to 8 mg when precipitated by quinaldinic acid. Higher amounts of palladium give low results.

Experimental

Reagents and Standard Solutions

A solution of palladium chloride was prepared by dissolving 1 g of $PdCl_2$ of Johnson and Matthey in 500 ml water containing 5 ml of conc. hydrochloric acid (E. Merck, G. R.) and its strength per ml was determined as usual[1,2].

A 1% (w/v) solution of α-picolinic acid (neutralised with sodium carbonate) and a 2% (w/v) solution of quinaldinic acid were used as the precipitants.

A 10% (w/v) aqueous solution of p. a. potassium iodide was used as an indicator.

Approximately 0.05 M cyanide solution was prepared from a p. a. sample of potassium cyanide and preserved in a wax-coated bottle and its strength was determined by titrating an aliquot portion against standard silver nitrate solution using potassium iodide as the indicator. Silver nitrate solution was standardised gravimetrically as silver chloride.

Procedure

Palladium was precipitated from solutions by α-picolinic acid (sodium salt) or quinaldinic acid, the precipitate obtained in each case was filtered, washed and transferred into a beaker with hot water. The precipitate was then dissolved by

adding an excess of the standard cyanide solution and the excess of cyanide was back-titrated against standard silver nitrate solution, after the addition of 5 ml of ammonia (1:1) and 3 ml of KI solution. The end point was marked by the appearance of a permanent white turbidity due to silver iodide when just a drop in excess of silver nitrate was present. Results due to palladium-picolinate are given in Table 1 and those due to palladium quinaldinate are given in Table 2.

Table 1. *Palladium/α-picolinic acid/cyanide method*
1 Pd $\simeq$ 4 KCN, 1 ml of M KCN solution $\simeq$ 26.675 mg Pd, 18.4 ml of 0.0322 M $AgNO_3$ solution $\simeq$ 20 ml of 0.0593 M KCN solution, 1 ml of 0.0593 M KCN solution $\simeq$ 1.58 mg Pd

Pd taken	KCN soln. added	$AgNO_3$ soln. consumed	0.0593 M KCN soln. consumed by Pd	Pd found
mg	ml	ml	ml	mg
2.62	5	3.05	1.68	2.65
3.1	8	5.55	1.97	3.1
5.1	10	6.25	3.21	5.07
6.63	10	5.35	4.18	6.6
10.48	12	5.0	6.57	10.38
15.7	20	9.35	9.84	15.55
19.65	25	11.95	12.01	18.98

Table 2. *Palladium/quinaldinicacid/cyanide method*
1 Pd $\simeq$ 4 KCN, 1 ml of M KCN solution $\simeq$ 26.675 mg Pd, 20 ml of 0.0322 M $AgNO_3$ solution $\simeq$ 25 ml of 0.0516 M KCN solution, 1 ml of 0.0516 M KCN solution $\simeq$ 1.376 mg Pd

Pd taken	KCN soln. added	$AgNO_3$ soln. consumed	0.0516 M KCN soln. consumed by Pd	Pd found
mg	ml	ml	ml	mg
2.1	5	2.75	1.56	2.15
3.1	8	4.6	2.25	3.1
5.1	12	6.65	3.7	5.09
8.16	20	11.35	5.8	7.98
10.2	20	10.15	7.3	10.04
15.3	35	19.45	10.69	14.71
20.4	35	16.7	14.1	19.4

Summary

Palladium can be determined volumetrically after separation with α-picolinic or quinaldinic acid by dissolving the complex in an excess of standard potassium cyanide solution and back-titrating the excess of the cyanide by standard silver nitrate solution, potassium iodide being used as the indicator. The method is very rapid and quite satisfactory. With α-picolinic acid only 2 to 15 mg of palladium can be determined accurately and in the case of quinaldinic acid the amount of palladium that can be estimated is from 2 to 8 mg. Higher amounts of palladium give results slightly lower than the theoretical values.

References

[1] MAJUMDAR, A. K., and J. G. SEN GUPTA: Z. analyt. Chem. **161**, 100 (1958). — [2] MAJUMDAR, A. K., and J. G. SEN GUPTA: Z. analyt. Chem. **161**, 104 (1958).

Prof. Dr. A. K. MAJUMDAR, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

α-Picolinic Acid and Quinaldinic Acid in the Separation and Complexometric Determination of Palladium

By

A. K. MAJUMDAR and J. G. SEN GUPTA

(Eingegangen am 7. November 1957)

Palladium can be determined in presence of a large number of ions after separating it by precipitation with α-picolinic acid or quinaldinic acid, dissolving the precipitate in potassium nickel cyanide and titrating the liberated nickel with disodium salt of ethylenediamine tetra acetic acid (EDTA) in ammoniacal medium, using a solid mixture of murexide and sodium chloride as the indicator. The method has been applied to both micro and macro quantities of palladium and the accuracy obtained is highly satisfactory.

Although there are several volumetric methods for the determination of palladium in solution, yet no satisfactory volumetric method applied to palladium precipitate is found in the literature except those due to MAJUMDAR and co-workers[9,12] who have dissolved the palladium precipitate in an excess of cyanide solution and back-titrated the excess cyanide by silver nitrate solution.

The previous volumetric methods which have been developed by various workers for the determination of palladium from solution are usually oxidimetric[5,13], acidimetric[2], complexometric and sometimes based on direct titration with potassium iodide[1,6].

In complexometric titrations, an excess of EDTA is added to the palladium solution and the excess is back-titrated with manganous sulphate[7], zinc nitrate[8], or bismuth nitrate[7] solution. FLASCHKA[3] has determined palladium on a micro scale (from 0.293 mg to 2.93 mg) by demasking the nickel cyanide complex and titrating the liberated nickel with disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid.

FLASCHKAS method with suitable modification has been extended to the determination of palladium in palladium precipitates containing organic ligands and the results thus obtained for the micro and the macro amounts of palladium are highly accurate.

Experimental

Reagents

Standard Palladium Solution: The palladium solution was prepared by dissolving 1 g of palladous chloride of Johnson and Matthey in 500 ml of water, containing 5 ml of p. a. concentrated hydrochloric acid. This solution was standardised by the usual palladium dimethylglyoxime method[10].

A 1% (w/v) solution of α-picolinic acid (neutralised with sodium carbonate) and a 2% (w/v) solution of quinaldinic acid were used as the precipitants.

Standard Nickel Solution: Solution of nickel (containing approx. 1 mg/ml) was prepared by dissolving p. a. nickel sulphate (cobalt free) in water and the amount of nickel present in solution was determined by precipitation with dimethylglyoxime[14] followed by drying at 110° C.

Standard EDTA (disodium salt) Solution: 5.5 g of disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid were dissolved in water and diluted to 1 litre. For the standardisation of this solution, 10 ml of the nickel solution were diluted to 50 ml with water and mixed with 5 ml of ammonium hydroxide solution (1:1) and 0.2 g of the indicator (0.1 g of murexide mixed with 20 g of finely ground pure sodium chloride). This solution was then titrated with the EDTA solution till its colour changed from yellow to deep purple.

Potassium Nickel Cyanide, $K_2Ni(CN)_4$: This compound was prepared according to the method of Flaschka and Huditz[4].

For measurement of the volume of the palladium solution and for subsequent titrations a micro burette was used.

Procedure

Palladium was precipitated from solution by α-picolinic acid (sodium salt) or quinaldinic acid[11] and the precipitate obtained in each case was filtered and washed, according to the methods of Majumdar and Sen Gupta[10,11]. In the case of palladium picolinate, the precipitate was transferred into a beaker by washing with hot water and then dissolved by heating with an equivalent amount of $K_2Ni(CN)_4$.

Table 1

Pd taken	EDTA (disodium salt) soln. consumed	Pd found
mg	ml	mg
0.931	0.6	0.93
1.86	1.2	1.865
2.79	1.8	2.79
4.655	3.0	4.65
7.45	4.8	7.44
13.1	8.4	13.02
16.375	10.4	16.12

Table 2

Pd taken	EDTA (disodium salt) soln. consumed	Pd found
mg	ml	mg
0.931	0.6	0.93
1.86	1.2	1.865
2.79	1.8	2.79
4.655	3.0	4.65
7.45	4.8	7.44
9.31	6.0	9.3
11.17	7.2	11.16
13.965	9.05	14.03

Slight excess of $K_2Ni(CN)_4$, however, had no harmful effect. When the precipitate was completely dissolved, the solution was cooled and to it were added 5 ml of ammonium hydroxide solution (1:1) and 0.2 g of indicator and titrated for the liberated nickel with EDTA (disodium salt) solution until the colour changed from yellow to purple. The palladium quinaldinate precipitate, however, required boiling

for some time with a slight excess of $K_2Ni(CN)_4$ solution for dissolution and then addition of 5 ml of ammonium hydroxide solution (1:1) and 1—3 g of ammonium chloride before it was ready for titration. The addition of ammonium chloride was necessary to prevent the precipitation of nickel quinaldinate. Use of a large excess of $K_2Ni(CN)_4$ should be avoided as otherwise its yellow colour would obscure the colour change at the end-point. The results due to palladium picolinate are given in Table 1 and those due to palladium quinaldinate in Table 2.

1 ml of 0.0145 M EDTA (disodium salt) solution $\cong$ 1.55 mg Pd

Summary

Palladium has been determined from palladium-picolinate or palladium-quinaldinate precipitate by dissolving it in potassium nickel cyanide and then titrating the displaced nickel by disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid, using a solid mixture of murexide and sodium chloride as the indicator. The method is very accurate and can be applied to the determination of 0.93 mg to 16 mg of palladium.

References

[1] Atkinson, R. H.: Analyst **79**, 368 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **145**, 300 (1955). — [2] Burriel, F., and F. Pino: An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **47**, 261 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **138**, 213 (1953). — [3] Flaschka, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 226; cf. Z. analyt. Chem. **143**, 218 (1954). — [4] Flaschka, H., and F. Huditz: Z. analyt. Chem. **137**, 104 (1952/53). — [5] Gahide, M.: Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 9 (1936). — [6] Kersting, R.: Liebigs Ann. Chem. **87**, 25 (1853). — [7] Kinnunen, J., and B. Merikanto: Chemist-Analyst **44**, 11 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 283 (1955/56). — [8] MacNevin, W. M., and O. H. Kriege: Analyt. Chemistry **27**, 535 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 292 (1956). — [9] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **156**, 103 (1957). — [10] Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta: Z. analyt. Chem. **161**, 100 (1958). — [11] Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta: Z. analyt. Chem. **161**, 104 (1958). — [12] Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta: Z. analyt. Chem. **161**, 179 (1958). — [13] Syrokomskij, V. S., and S. M. Gubel'bank: Ž. anal. Chim. **4**, 146, 203 (1949). [Russisch]. — [14] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis. London: Longmans, Green and Co. 1953.

Prof. Dr. A. K. Majumdar, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Institut für anorganische und analytische Chemie
der L. Eötvös-Universität, Budapest (Ungarn)

Beiträge zur jodometrischen Bestimmung von Phenol auch in Gegenwart von reduzierenden Stoffen

Von
E. Schulek und K. Burger

(Eingegangen am 3. Januar 1958)

Unlängst haben wir ein jodometrisches Mikroverfahren zur Bestimmung des Phenols veröffentlicht, das auch in Gegenwart reduzierender Stoffe einfach und direkt anwendbar ist[10].

Der größte Teil der in der chemischen Literatur beschriebenen Phenolbestimmungsverfahren beruht auf der Halogensubstitution des Phenols. Von diesen Verfahren wird wegen seiner Zuverlässigkeit das Verfahren von Koppeschaar[4] auch heute noch allgemein angewendet. Es besteht im wesentlichen darin, daß das Phenol in saurem Medium mit einem bestimmten Überschuß von Bromat-Bromidlösung bromiert wird. Nach Abschluß der Bromierung wird der Bromüberschuß jodometrisch rücktitriert. Nach Koppeschaar ist das Endprodukt Tribromphenol.

Ein gemeinsamer Mangel aller auf Halogensubstitution beruhender Verfahren ist, daß die Gegenwart von reduzierenden Stoffen (Brom oder Jod verbrauchenden Stoffen) störend wirkt. Abwässer enthalten neben Phenol stets noch andere bromverzehrende Stoffe. Die Trennung ist nur durch mehrfache Destillation[2,5–7], gegebenenfalls durch Extraktion[13] möglich, wodurch die Bestimmung umständlich wird.

Benedikt[1] stellte im Laufe seiner Untersuchungen an Bromierungsprodukten der Benzolderivate fest, daß bei der Bromierung von Phenol mit Bromüberschuß ein Tetrabromderivat entsteht. Benedikt isolierte das Produkt und untersuchte seine physikalischen und chemischen Eigenschaften. Er gelangte zur Feststellung, daß die vier, im Phenol substitutierten Bromatome nicht gleichwertig sind; eines dieser Atome kann mit Kaliumjodid reduziert werden. Seiner Meinung nach befindet sich dieses Bromatom an Stelle des Phenol-Hydroxylwasserstoffs und ist deshalb leicht abspaltbar. Nach Thiele[12] soll das Tetrabromderivat Chinonstruktur besitzen. Wir halten die Thielesche Annahme auf Grund unserer (an anderer Stelle zu veröffentlichenden) Untersuchungen für unwahrscheinlich. Bei der Phenolbestimmung nach Koppeschaar tritt das locker gebundene vierte Bromatom im Resultat nicht in Erscheinung, weil es zurücktitriert wird[1,14].

Unser neues Verfahren beruht im Gegensatz dazu auf der jodometrischen Messung des reaktionsfähigen Bromatoms. In der Literatur wird bereits verschiedentlich über Versuche berichtet, das labil gebundene Bromatom des Tribromphenolbroms zu bestimmen. Eine kritische Besprechung dieser Verfahren findet man bei R. Riemschneider[8]. Nach Kolthoff[3] wird die Bromierung des Phenols unter streng einzuhaltenden Bedingungen durchgeführt (Volumen, Temperatur, Säuregrad, Bromüberschuß und Reaktionsdauer sind vorgeschrieben). Der erhaltene Tribromphenolbrom-Niederschlag wird in einem Glasfilter G 3 gesammelt, der Bromüberschuß mit Hilfe der durchgesaugten Luft entfernt. Nach dem Waschen mit 10—20 ml Wasser wird der Niederschlag in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in Schwefelsäurelösung mit Kaliumjodid zur Reaktion gebracht. Das freigesetzte Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

Riemschneider u. Fischer[9] ändern dieses Verfahren insofern ab, als der Niederschlag nach der Entfernung des Bromüberschusses mit Natriumsulfitlösung versetzt wird. Die Reduktion des Tribromphenolbroms liefert Tribromphenol und Bromidion. Das letzte wird argentometrisch nach Volhard bestimmt. Die Verff. ergänzen ihre Versuche mit gewichtsanalytischen Messungen des nach Kolthoff abgeschiedenen und filtrierten Tribromphenolbrom-Niederschlages. Sowohl das ursprünglich Kolthoffsche, als auch das von Riemschneider abgeänderte Verfahren sind mit einem negativen Fehler von 5% belastet. Als Erklärung dieser Tatsache geben Riemschneider und Fischer die teilweise Löslichkeit des abgeschiedenen Tribromphenolbroms an. Die Fehlerdifferenz zwischen der jodometrischen und der gravimetrischen Methode ist nach Riemschneider darauf zurückzuführen, daß sich das Phenol bei der Bromierung in wäßriger Lösung nicht quantitativ zu stöchiometrisch zusammengesetztem Tribromphenolbrom umsetzt. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hängt von den Umständen der Bromierung ab und zwar hauptsächlich von der zu messenden Phenol- und der zur Anwendung gelangenden Brommenge. Der Tribromphenolbrom-Niederschlag kann Riemschneider zufolge nur dann Ausgangspunkt eines analytischen Phenolbestimmungsverfahrens sein, wenn die Reaktionsbedingungen streng vorgeschrieben werden und ein empirischer Faktor benutzt wird.

Wir führten unsere Versuche im Mikromaßstab durch und arbeiteten zunächst unter folgenden Bedingungen:

Eine wäßrige Lösung mit bekanntem Phenolgehalt (10—20 mg) wurde mit Bromwasser im Überschuß versetzt. Nach Ablauf von etwa 15 min wurden dem Reaktionsgemisch 5 ml 5%ige Phenollösung in einem Gusse zugefügt. Die in großem Überschuß angewandte Phenollösung bindet den Bromüberschuß, ohne das vierte lose gebundene Bromatom des Tribromphenolbroms anzugreifen. Anschließend wurde ungefähr 0,5 g Kaliumjodid in den Kolben gestreut und das Reaktionsgemisch mit 5 ml 20%iger Salzsäure angesäuert. Nach einigen Minuten wurde das frei gewordene Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Für 10,60 mg Phenol wurden unter diesen Bedingungen 22,50 ml 0,01 n Natriumthiosulfatlösung verbraucht. Dies bedeutet, daß das Äquivalentgewicht des Phenols bei dieser Reaktion die Hälfte des Molgewichtes ist.

Die ablaufenden Reaktionen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$C_6H_5OH + 4\,Br_2 = C_6H_2Br_3OBr + 4\,H^+ + 4\,Br^-$$
$$C_6H_2Br_3OBr + 2\,J^- + H^+ = C_6H_2Br_3OH + J_2 + Br^-.$$

Hieraus ist zu ersehen, daß das jodaktive Bromatom einwertig, seine Oxydationszahl $+1$ ist[11]. Dieser Umstand unterstützt ebenfalls die Annahme von Benedikt[1], wonach das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls durch ein Brom ersetzt wird.

Nun wurden die optimalen Verhältnisse des Analysenganges bestimmt.

Es wurde festgestellt, daß bei Anwendung eines zu geringen Bromüberschusses niedrige Resultate erhalten werden. Fügt man der Lösung dagegen einen großen Bromüberschuß (bis zur rotbraunen Farbe) zu, so fallen die Resultate zu hoch aus. Dieser Umstand findet seine Erklärung darin, daß bei dem Entfernen des Broms mit Phenol — in Gegenwart von recht viel Brom — örtlich auch Tribromphenolbrom entsteht. Ist der Bromüberschuß nicht allzu groß (ist die Reaktionsflüssigkeit nur etwa orange gefärbt), so werden richtige Ergebnisse erhalten.

Die Unsicherheit der Bromierung kann folgendermaßen beseitigt werden. Man sichert die vollständige Bromierung (d. h. die Aufnahme von vier Bromatomen in das Phenolmolekül) durch einen großen Bromüberschuß. Nach Ablauf der passenden Bromierungsdauer (siehe unten) wird dem Reaktionsgemisch tropfenweise 20%ige Natriumsulfitlösung bis zum Erreichen einer hellgelben Farbe zugefügt. Der noch bestehende Bromüberschuß wird mit Phenol entfernt. Bei einer derartig durchgeführten Bestimmung haben wir in jedem Falle befriedigende Ergebnisse erhalten.

Die kürzeste Dauer der Bromierung, die zu einer vollständigen Reaktion führt, beträgt nach besonders durchgeführten Versuchen 15 min. Eine längere Dauer beeinflußt die Ergebnisse nicht. Sicherheitshalber haben wir allgemein mit einer Wartezeit von 20 min gearbeitet.

Die Untersuchungen über den Einfluß des p_H-Wertes haben ergeben, daß sich das Phenol in Lösungen von p_H 3—6,8 quantitativ zu Tribromphenolbrom umsetzt. Ein etwaiger Säure- oder Laugeüberschuß wird in Gegenwart von Methylrot als Indicator neutralisiert.

Eine Temperaturänderung von 12—22° C ist nach unseren Versuchen — im Gegensatz zur Behauptung von Riemschneider — ohne Einfluß auf die Meßergebnisse.

Zwischen dem Entfernen des Bromüberschusses mit Phenol und der Zugabe von Kaliumjodid soll möglichst wenig Zeit verlaufen. Am besten arbeitet man nach unseren Untersuchungen so, daß man das Kaliumjodid

sofort nach gründlichem Durchschütteln mit Phenol in den Kolben gibt und dann ansäuert. Vergeht eine längere Zeit zwischen dem Durchschütteln der Bromlösung mit Phenol und der Zugabe von Kaliumjodid (10—15 min), so werden bedeutend zu niedrige Ergebnisse erhalten. Dies wird durch die Reaktion zwischen Tribromphenolbrom und Phenol verursacht.

Wir haben auch die Geschwindigkeit der Jodausscheidung (d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Tribromphenolbrom und Kaliumjodid) untersucht und festgestellt, daß eine vollständige Reaktion in ungefähr 15—20 min erreicht wird. Titriert man das ausgeschiedene Jod innerhalb kürzerer Zeit, so ist das Resultat zu niedrig und die Bestimmung des Endpunktes unsicher. Bei Verwendung von Stärkelösung als Indicator wird eine sich wiederholende Nachbläuung beobachtet. Erfolgt jedoch die Messung nach 15—20 min Reaktionsdauer, so ist auch bei schnellem Titrieren keine Endpunktsverzögerung festzustellen. Auch die Nachbläuung der Lösung ist recht gering, bzw. bleibt völlig aus.

Auf Grund dieser Untersuchungen empfehlen wir das folgende Bestimmungsverfahren:

Die etwa 2—10 mg Phenol enthaltende Lösung wird in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel eingewogen, mit Wasser auf 30—50 ml ergänzt und wenn nötig in Anwesenheit von Methylrot als Indicator neutralisiert. Hiernach wird der Lösung frisch gesättigtes Bromwasser beigemengt, bis die Niederschlag enthaltende Flüssigkeit rotbraun wird. Nach einer Bromierungsdauer von 20 min fügt man dem Reaktionsgemisch tropfenweise 20%ige Natriumsulfitlösung zu, bis die rotbraune Farbe sich aufhellt und die Lösung eine gelbe Tönung annimmt. Nun schüttelt man den Kolbeninhalt 2—3mal durch. Auch der Glasstöpsel wird unterdessen 1—2mal gelockert, damit sich die den Schliff benetzende Flüssigkeit erneuert. Gleich danach werden 5 ml 5%ige Phenollösung mit einer schnellen Bewegung in einem Guß in den Kolben gegossen, der Inhalt wird gut durchgeschüttelt. Auch diesmal wird der Glasstöpsel gelockert, damit sich die benetzende Flüssigkeit erneuert. Hiernach muß 0,5 g Kaliumjodid ohne Verzögerung in den Kolben gegeben und mit 5 ml 20%iger Salzsäure angesäuert werden. Nach einer Wartezeit von 15—20 min und Zugabe von einigen Tropfen Stärkelösung als Indicator wird das frei gewordene Jod mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

1 ml 0,01 n Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,47054 mg Phenol.

Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt $\pm 0{,}5\%$.

Die mit diesem Verfahren erhaltenen Meßergebnisse sind in Tab. 1 (S. 188) zusammengefaßt.

Das Verfahren ist auch in Gegenwart von reduzierenden Stoffen anwendbar.

Wie Tab. 2 (S. 188) zeigt, kann eine geringe Menge (2—5 mg) von Phenol neben der vielfachen Menge von Sulfit (0,20 g) und Sulfid (0,10 g) direkt recht genau bestimmt werden.

Zur Kontrolle unserer Messungen haben wir stets parallele Bestimmungen nach Koppeschaar[4] durchgeführt. Die Ergebnisse weichen im Durchschnitt um weniger als $\pm 0{,}5\%$ voneinander ab.

Tabelle 1

Vers.-Nr.	Einwaage an Phenol mg	Verbrauchte 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Gefunden Phenol mg	Δ mg	Δ %
1	2,527	5,36	2,522	— 0,005	— 0,2
		5,36	2,522	— 0,005	— 0,2
		5,37	2,525	— 0,002	— 0,1
		5,37	2,525	— 0,002	— 0,1
2	2,702	5,74	2,701	— 0,001	— 0,04
		5,76	2,710	+ 0,008	+ 0,3
		5,75	2,706	+ 0,004	+ 0,15
		5,72	2,692	— 0,010	— 0,37
3	5,011	10,66	5,016	+ 0,005	+ 0,1
		10,62	4,997	— 0,014	— 0,3
		10,63	5,002	— 0,009	— 0,2
		10,66	5,016	+ 0,005	+ 0,1
4	5,320	11,33	5,331	+ 0,011	+ 0,2
		11,35	5,341	+ 0,021	+ 0,4
		11,32	5,327	+ 0,007	+ 0,13
		11,34	5,336	+ 0,016	+ 0,3
5	8,023	17,10	8,046	+ 0,023	+ 0,25
		17,08	8,037	+ 0,014	+ 0,17
		17,11	8,051	+ 0,028	+ 0,34
		17,09	8,042	+ 0,019	+ 0,2
6	10,04	21,26	10,00	— 0,04	— 0,4
		21,22	9,985	— 0,055	— 0,55

Tabelle 2

Vers.-Nr.	Einwaage an Phenol mg	Zugaben von Fremdsalzen g	Verbrauchte 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Gefunden Phenol mg	Δ mg	Δ %
1	5,011	0,05 $Na_2S \cdot 9H_2O$	10,64	5,009	— 0,002	— 0,04
			10,68	5,028	+ 0,017	+ 0,3
			10,65	5,014	+ 0,003	+ 0,06
2	2,520	0,10 $Na_2S \cdot 9H_2O$	5,33	2,510	— 0,01	— 0,4
			5,31	2,501	— 0,019	— 0,7
3	5,011	0,10 $Na_2S \cdot 9H_2O$	10,65	5,011	0,00	0,0
			10,62	4,997	— 0,014	— 0,28
4	5,011	0,20 $NaHSO_3$	10,60	4,993	— 0,018	— 0,32
			10,58	4,983	— 0,028	— 0,5
5	2,520	0,20 $NaHSO_3$	5,35	2,520	0,00	0,0
			5,35	2,510	— 0,01	— 0,4
6	5,011	0,10 $Na_2S \cdot 9H_2O$ + 0,20 $NaHSO_3$	10,62	4,997	— 0,014	— 0,28
			10,60	4,993	— 0,018	— 0,32

Unsere Versuche beweisen, daß sich das Phenol im Mikromaßstabe unter den oben beschriebenen Bromierungsumständen quantitativ zu stöchiometrisch zusammengesetztem Tribromphenolbrom umsetzt. Die Reaktion wird weder von der Größe des Bromüberschusses noch von der Dauer beeinflußt, wenn ersterer hoch genug und letztere wenigstens zu 15 min gewählt wird.

Unsere Erfahrungen widersprechen den Feststellungen von RIEMSCHNEIDER[8]. Wir haben uns daher in neuen Versuchsreihen entschlossen, größere Phenolmengen (18—60 mg) zu bromieren. Zahlreiche Versuche beweisen, daß auch im 0,1 n-Maßstabe befriedigende Resultate erhalten werden können, falls der Bromüberschuß entsprechend erhöht wird. Wir empfehlen zur Messung größerer Phenolmengen folgendes Verfahren.

Die 18—60 mg Phenol enthaltende Lösung wird in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel eingewogen und mit Wasser auf etwa 100 ml ergänzt. Nun gießt man auf einmal (je nach der vorhandenen Phenolmenge) 50—100 ml gesättigtes Bromwasser zu (das Reaktionsgemisch soll eine rotbraune Farbe annehmen) und schüttelt energisch durch. Die Bromierung dauert 30 min, der Inhalt des Kolbens wird in dieser Zeit öfters durchgeschüttelt. Anschließend fügt man der Mischung tropfenweise soviel gesättigte Natriumsulfitlösung zu, bis der Kolbeninhalt eine hellgelbe Farbe annimmt. Der Rest des Broms wird mit 5 ml 5%iger Phenollösung gebunden (Zugabe in einem Guß!). Nach gründlichem Durchschütteln wird sofort 0,5 g Kaliumjodid zugefügt und mit 10 ml 20%iger Salzsäure angesäuert. Das freigesetzte Jod wird nach 15 min mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert.

1 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 4,705 mg Phenol.

Tabelle 3

Vers.-Nr.	Einwaage an Phenol mg	Verbrauchte 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Gefunden Phenol mg	Δ mg	Δ %	Bromierungsdauer min
1	18,5	3,91 3,91 3,90	18,4	— 0,1	— 0,5	30
2	30,9	6,58 6,58 6,57	30,96	+ 0,06	+ 0,2	30
3	30,9	6,50 6,49 6,51	30,6	— 0,3	— 1,0	60
4	61,02	12,86 12,88 12,88	60,6	— 0,6	— 1,0	30

Die Genauigkeit des Bestimmungsverfahrens beträgt $\pm 1\%$ (siehe Tab. 3).

Die Meßergebnisse zeigen eindeutig, daß sich auch größere Mengen *Phenol in wäßriger Lösung mittels Bromüberschusses quantitativ zu stöchiometrisch zusammengesetztem Tribromphenolbrom umsetzen.* Das Reaktionsgemisch ist frei von nicht oxydierend wirkenden Nebenprodukten (Tribromphenol, Tetrabromphenol usw.). Es ist nicht nötig die Reaktionsumstände besonders genau einzuhalten, wenn nur der Bromüberschuß und die Bromierungsdauer groß genug gewählt werden.

Der negative Fehler der von Kolthoff[3] in Vorschlag gebrachten Phenolbestimmungsmethode stammt unserer Meinung nach nicht von der sich ändernden, unsicheren chemischen Zusammensetzung des Tribromphenolbroms, sondern teils von der Löslichkeit des Niederschlages, teils von dessen Reduktion während der Filtration und Entfernung des Bromüberschusses.

Gegenwärtig versuchen wir das neue Verfahren bei Stoffen wie Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure und anderen Verbindungen vom Phenoltyp anzuwenden. Über die diesbezüglichen Ergebnisse soll später berichtet werden.

Zusammenfassung

Das in Vorschlag gebrachte neue Verfahren beruht auf der Tatsache, daß das beim Bromieren des Phenols labil gebundene vierte Bromatom nach entsprechendem Entfernen des Bromüberschusses jodometrisch gemessen werden kann.

Die etwa 2—10 mg Phenol enthaltende, etwa 50 ml betragende wäßrige Untersuchungslösung wird mit soviel Bromwasser versetzt, daß die Flüssigkeit rotbraun wird. Der größte Teil des Bromüberschusses wird nach entsprechender Bromierungsdauer durch Hinzufügen von Natriumsulfitlösung entfernt. Den Rest von Brom bindet man durch Hinzufügen von 5 ml einer 5%igen Phenollösung in einem Guß. Gleich danach streut man Kaliumjodid in die Lösung und säuert sie mit Salzsäure an. Das frei gewordene Jod wird mit 0,01 n Natriumthiosulfatlösung gemessen.

Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt etwa $\pm 0{,}5\%$.

Das Verfahren liefert mit wenigen Abänderungen auch im 0,1 n Maßstab gute Ergebnisse. Die analytische Anwendbarkeit beweist, daß sich das Phenol in wäßriger Lösung mittels Bromüberschusses quantitativ zu stöchiometrisch zusammengesetztem Tribromphenolbrom umsetzt. Das Reaktionsgemisch ist frei von nicht oxydierend wirkenden Nebenprodukten (Tribromphenol, Tetrabromphenol usw.).

Literatur

[1] Benedikt, R.: Liebigs Ann. Chem. **199**, 127 (1879); vgl. auch diese Z. **50**, 312 (1911). — [2] Klempt, W., u. H. Ritter: Ber. Ges. Kohlentechn. **3**, 202 (1930); vgl. auch diese Z. **100**, 239 (1935). — [3] Kolthoff, I. M.: Pharmac. Weekbl. **69**, 1147 (1932). — [4] Koppeschaar, W. F.: diese Z. **15**, 233 (1876). — [5] Korn, O.: diese Z. **45**, 552 (1906). — [6] Kres, E.: Brennstoff-Chem. **11**, 369 (1930). — [7] Münz, W.:

Brennstoff-Chem. **12**, 3 (1931); vgl. diese Z. **100**, 239 (1935). — [8] Riemschneider, R.: Chim. et Ind. **66**, 806 (1951). — [9] Riemschneider, R., u. Fischer: Pharmazie **1**, 161 (1946); **3**, 207 (1948). — [10] Schulek, E., u. K. Burger: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 359 (1955); vgl. diese Z. **153**, 318 (1956). — [11] Schulek, E., u. E. Körös: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 321 (1955). — [12] Thiele, J., u. H. Eichweide: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 673 (1910). — [13] Ulrich, F., u. K. Kather: Z. angew. Chem. **39**, 229 (1926); vgl. auch diese Z. **77**, 192 (1929). — [14] Weinreb, C., u. S. Bondi: Mh. Chem. **6**, 506 (1885); vgl. diese Z. **25**, 428 (1886).

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest VIII, Múzeum-körút 4/b (Ungarn)

Aus dem Institut für Warenkunde der Universität Turin, Italien

Gaschromatographische Analyse von Tetralin-Decalinmischungen

Von

Angelo Castiglioni

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 2. Januar 1958)

Einige Verff. haben sich in letzter Zeit mit analytischen Untersuchungen von Tetralin (Tetrahydronaphthalin) und Decalin (Decahydronaphthalin) befaßt: W. J. Cerveny, J. A. Hinckley jr. und B. B. Corson[1] beschreiben eine Bestimmungsmethode für Naphthalin, Tetralin und Decalin, die auf der Messung der bei der Reaktion mit Salpetersäure-Schwefelsäure auftretenden Wärme sowie der Temperatur beruht, bei der beim Erkalten ein erster Naphthalinkristall erscheint. Man erhält auf $\pm 1\%$ genaue Analysenwerte. Die Methode gestattet nicht die Bestimmung der cis- und trans-Isomere des Decalins. J. Seidman[2] bestimmt die in einer Lösung enthaltene Decalinmenge als Summe der vorhandenen Prozente von cis- und trans-Decalin durch Messung der IR-Absorption der einzelnen Isomeren.

Zur Analyse von Mischungen von Tetralin und Decalin erschien die äußerst empfindliche Methode der Verteilungschromatographie in der Dampfphase geeignet, die es gestattet, in ganz kurzer Zeit und von sehr geringen Substanzmengen ausgehend, Resultate von genügender Genauigkeit zu erzielen.

Es wurde der von der Firma Carlo Erba, Mailand, gebaute Apparat zur Dampfphasen-Chromatographie „Fractovap" benutzt, bei dem der Detektor aus einer Wärmeleitungszelle besteht. Man verwendete eine Säule aus rostfreiem Stahl von 6 mm Innendurchmesser und 2 m Länge, die mit Celite C 22, imprägniert mit 25 Gew.-% Dodecylphthalat, beschickt und auf der Temperatur von 176° C gehalten wurde. Als Trägergas diente Wasserstoff (8 l/Std). Die Substanz wurde in einer Menge von 0,03—0,04 ml unter Benutzung einer Mikropipette mit hypodermatischer Nadel in die Säule eingetragen.

Die für Mischungen von Tetralin und handelsüblichem Decalin (Mischung von cis- und trans-Decalin) unter obigen Bedingungen aufgezeichneten Kurven sind von der Art wie in Abb. 1 dargestellt. Zuerst treten die beiden Isomeren des Decalins auf und dann das Tetralin. Von den beiden Isomeren erscheint zuerst das trans-Decalin.

Dies wurde festgestellt, indem man etwa 2 ml Decalin der Chromatographie unterzog, am Austrittspunkt der Säule die ersten und die letzten Anteile sammelte und die entsprechenden Brechungs-Indices bestimmte ($n^{20} = 1{,}4690$ für das trans-Isomere und $n^{20} = 1{,}4811$ für das cis-Isomere)[3]. Die Retentionszeiten waren 2 min 40 sec für trans- bzw. 4 min 20 sec für cis-Decalin und 10 min 40 sec für Tetralin.

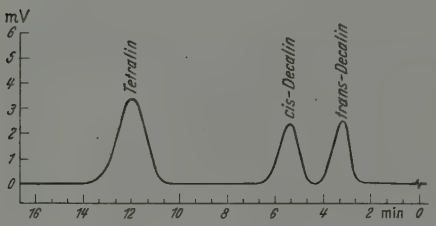

Abb. 1. Gaschromatogramm einer Tetralin-Decalinmischung

Zur quantitativen Bestimmung kam die Methode der inneren Normalisierung zur Anwendung. Es wurden die Flächeninhalte zwischen den Kurven und der Standlinie (proportional zur molaren Konzentration) gemessen; ihre auf 100 gebrachte Summe ermöglichte die Berechnung der Komponentenprozente.

In dem Falle, auf den sich die Abbildung bezieht, wurden 48,48% Decalin und 51,52% Tetralin gefunden (gegeben waren 47,86% bzw. 52,14%). Mit der Differenz von $\pm 0{,}62\%$ gegenüber dem wirklichen Wert sind die Ergebnisse als gut zu bezeichnen, besonders wenn man berücksichtigt, daß die Analyse in 15 min ausgeführt werden kann und man mit einer Mindestmenge an Substanz (0,04 ml) auskommt.

Es ist ebenfalls möglich, den Gehalt des verwendeten Decalins an den beiden Isomeren festzustellen. Im Decalin der oben angegebenen Mischung fand man 47,36% trans- und 52,64% cis-Isomer.

Literatur

[1] Cerveny, W. J., J. A. Hinckley jr. and B. B. Corson: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 82 (1947). — [2] Seidman, J.: Analyt. Chemistry **23**, 559 (1951); vgl. diese Z. **137**, 197 (1952/53). — [3] Seyer, W.F., and R. D. Walker: J. Amer. chem. Soc. **60**, 2125 (1938).

Prof. A. Castiglioni, Institut für Warenkunde, Piazza Arbarello 8, Turin (Italien)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. S. Kranz: *Analytische Chemie. Band II. Gewichtsanalyse einschließlich einiger wichtiger Vollanalysen.* 151 Seiten mit 58 Abbildungen. Fachbuchverlag Leipzig 1957. Preis 7,80 DM.

In dem vorliegenden zweiten Band der analytischen Chemie, der sich an den gleichen Leserkreis wendet wie der erste Band[1], bringt der Verf. nach der Beschreibung der Geräte der Gewichtsanalyse und der Besprechung einiger theoretischer Grundlagen Arbeitsvorschriften für die Durchführung einer Auswahl einfacher gewichtsanalytischer Bestimmungen und Trennungen sowie von Vollanalysen einiger Legierungen, Erze, Mineralien und Schlacken. Den Schluß des Werkes bilden von den Studierenden zu beantwortende Wiederholungs- und Prüfungsaufgaben. Auswahl und Umfang des Stoffes entsprechen den Studienplänen der Fachschulen für Chemie.

[1] Vgl. diese Z. **156**, 283 (1957).

G. Schwarzenbach: *Complexometric Titrations.* Übersetzt und unter Mitarbeit des Autors durchgesehen von H. Irving. XVIII, 132 Seiten mit 41 Abbildungen. Methuen & Co., Ltd, London; Interscience Publishers Inc., New York 1957. Preis 21 sh.

Die vorliegende englische Ausgabe ist eine Übersetzung der 1. deutschen Auflage[1] des Werkes von Schwarzenbach unter Mitberücksichtigung eines großen Teiles der Ergänzungen und Abänderungen in der 2. deutschen Auflage[2]. Die drucktechnische Ausstattung der englischen Ausgabe ist weniger gut als die der deutschen Originalfassungen.

[1] Vgl. diese Z. **147**, 24 (1955). — [2] Vgl. diese Z. **156**, 355 (1957).

W. Brügel: *Einführung in die Ultrarotspektroskopie.* (Bd. 62 der Wissenschaftlichen Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, herausgegeben von W. Brügel und R. Jäger.) 2. neubearbeitete Auflage. XII, 404 Seiten mit 166 Abbildungen. Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1957. Preis brosch. 49,— DM, geb. 52,— DM.

Das Werk von Brügel[1] hat den erwarteten großen Anklang gefunden, so daß schon wenige Jahre nach dem ersten Erscheinen eine Neubearbeitung notwendig geworden ist, die nun in Form der 2. Auflage vorliegt. Gegenüber der 1. Auflage ist der zu bewältigende Stoff durch das rasche Anwachsen der einschlägigen Literatur bedeutend größer geworden. Eine allzu starke Erweiterung des Umfanges seines Werkes hat der Verf. aber dadurch vermeiden können, daß alle Angaben über spezielle kleinere Moleküle sowie viele Literaturhinweise aus der 1. Auflage gestrichen worden sind und daß die gesamte neuere Anwendungsliteratur unberücksichtigt geblieben ist, weil sie in den Dokumentationswerken ausgewertet wird. Dagegen ist die Literatur technischen und methodischen Inhalts bis Ende 1956, teilweise bis zum Frühjahr 1957 fast vollständig erfaßt. Damit ist das Werk wieder

auf den neuesten Stand gebracht. Es wird wie bisher als ausgezeichnete Einführung in die Ultrarotspektroskopie viel benutzt werden.

[1] Vg. diese Z. **143**, 280 (1954).

L. J. Bellamy: *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution.* Autorisierte Übersetzung von W. Brügel. XVI, 300 Seiten mit 35 Abbildungen. Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1955. Preis geb. 24,— DM.

L. J. Bellamy setzt in seinem Buch die Kenntnis der Grundlagen und der Technik der Ultrarotspektroskopie voraus und befaßt sich ausschließlich mit den praktischen Anwendungen für die chemische Konstitutionsaufklärung. Die Schwingungen, die den verschiedenen Bindungen in komplizierten Molekülen zukommen, werden ebenso wie die Einflüsse benachbarter Gruppen und besonderer Symmetrieverhältnisse ausführlich besprochen. Alles geschieht in einer für den Chemiker leicht verständlichen Form. Die vorliegende deutsche Ausgabe geht über das englische Original insofern hinaus, als die seit 1953 neu erschienene Literatur im Text und in Fußnoten berücksichtigt ist. Außerdem sind einzelne kleine Änderungen am Text angebracht. Man muß es dankbar begrüßen, daß das wertvolle Buch von Bellamy nun auch dem nicht sprachkundigen technischen Chemiker bei seinen Arbeiten zur Verfügung steht. A. Kurtenacker

Säulenchromatographie. J. Radell und P. D. Hunt[1] beschreiben *eine Apparatur, die sich zur Entfärbung von Lösungen und anschließendem Chromatographieren eignet.* Eine geeignete Säule wird mit dem zum Chromatographieren verwendeten Adsorbens gefüllt, das mit einer kleinen Schicht Baumwolle abgedeckt wird. Dann folgt eine Entfärbungsschicht aus Aktivkohle und einem geeigneten Filtrierhilfsmittel z. B. Celite (Kieselgur), bedeckt mit Baumwolle, die gegen Aufschwemmen mit gereinigtem Sand beschwert ist. Die Länge der Entfärbungsschicht soll nicht mehr als $^1/_{10}$ der Länge der Adsorptionsschicht betragen. Das Eluat tropft direkt in einen Rundkolben, aus dem durch Einsetzen in ein Wärmebad das Lösungsmittel abdestilliert werden kann, wobei für diese Zeit das untere Ende der Säule verschlossen wird. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß zwischen Entfärben und Chromatographieren keine Übertragung der Lösung notwendig ist.

[1] J. chem. Educat. **34**, 380 (1957). Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (USA). D. Jentzsch

Über die Gaschromatographie und ihre Anwendungsmöglichkeiten berichten auf Grund eigner Erfahrungen O. Horn, U. Schwenk und H. Hachenberg[1]. Nach Besprechung der Grundlagen der Gaschromatographie wird insbesondere ein von den Verff. entwickeltes technisches Gerät beschrieben, das die sehr einfache Arbeitsweise von J. Janák[2] mit Kohlensäure als Trägergas und einem üblichen Azotometer als Detektor benutzt. Bei einer Absolutgenauigkeit von 0,5% und Probenmengen von wenigen Millilitern dauert die Analyse eines Gasgemisches mit 12 Bestandteilen 30 min einschließlich der Ausrechnung, während für die gleiche Analyse nach den klassischen Verfahren etwa 12 Std und mindestens 5 l Gasprobe erforderlich sind. Das Verfahren von Janák eignet sich daher für die Untersuchung von *Crackgasen* und für viele andere Zwecke. — Von anderen *Detektoren* besprechen die Verff. insbesondere die *Wärmeleitfähigkeitszelle*, die z. B. bei Anwendung von Wasserstoff als Trägergas Verunreinigungen in der Größenordnung von nur 0,02% *Methan, Äthan* und *Propylen in Reinäthylen* zu erfassen gestattet, wobei allerdings sehr auf Konstanz der Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit geachtet werden muß. — Zwei weitere Kapitel der Abhandlung betreffen die Säulenfüllungen bei der Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie nach A. T. James und A. J. P. Martin[3]

und eine sehr anschauliche Darstellung der Wirkungsweise des Säulenmaterials auf Grund der Ansichten von A. J. P. Martin und R. L. M. Synge[4]. Schließlich wird auf *präparative Möglichkeiten* der Gaschromatographie und ihre Anwendbarkeit zur *Vorfraktionierung von komplizierten Gasgemischen* hingewiesen, die dann mit dem Massenspektrometer weiter untersucht werden sollen.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 116—120 (1957). Farbwerke Hoechst A.G., Frankfurt a. M.-Höchst. — [2] Chem. Listy **47**, 464, 817, 837 (1953). — Mikrochim. Acta **1956**, 1038; vgl. diese Z. **142**, 453—455 (1954); **154**, 38 (1957). — [3] Biochemic. J. **50**, 679 (1952); vgl. diese Z. **142**, 449 (1954). — [4] Biochemic. J. **35**, 1385 (1941).

H. Kurtenacker

Die potentiometrische Titration von schwachen Säuren und Basen in verdünnter wäßriger Lösung. Die Ermittlung der Dissoziationskonstanten *chlorierter Phenole* durch potentiometrische Titration mittels Natronlauge führt J. C. Gage[1] zu einer kritischen Überprüfung der mathematischen Behandlung solcher Probleme. Die Auswertung nach der vereinfachten Gleichung $h/K = (c - m)/m$ (h, c und m sind die Konzentrationen an H^+-Ionen, Säure und Base; K ist die Dissoziationskonstante der Säure) verursacht bei hohen und niederen p_H-Werten Fehler, die um so mehr ins Gewicht fallen, je verdünnter die zu titrierenden Lösungen sind. Wenn also H^+- und OH^--Ionenkonzentration, h und K_w/h (K_w = Ionenprodukt des Wassers), gegenüber m nicht mehr vernachlässigt werden können, muß man die exakte Form der Gleichung $h/K = [c - m - h + K_w/h]/[m + h - K_w/h]$ anwenden. Mit $(m + h - K_w/h) = x$ erhält man $h/K = (c - x)/x$ oder $(x\,h/K) + x = c$. Trägt man xh gegen x auf, so ergibt sich eine Gerade, und die Werte für $1/K$ und c können leicht ermittelt werden. Diese Methode ist auch für die Titration von *Säuregemischen* geeignet, vorausgesetzt, daß $K_1 \backsimeq h$ und $K_2, K_3 \ldots$ (die Dissoziationskonstanten der Begleitsäuren) $\ll h$ sind. Für $K_1 \backsimeq h$ und $K_2, K_3 \ldots \gg h$ läßt sich durch Vereinfachung und Differentiation $z = \sqrt{c_1 K_1} = K_1 + h$ ableiten, wobei $z = \sqrt{-dh/dx}$ bedeutet. Das Diagramm h gegen z zeigt eine Kurve, die sich aus den Geraden für jede einzelne Säure zusammensetzt. Aus den Schnittpunkten können die Konzentrationen c und die einzelnen Dissoziationskonstanten K bestimmt werden; c darf jedoch nicht kleiner sein als K oder K_w/K. (Die Differentialgleichung ist auch für die Ermittlung der einzelnen Dissoziationskonstanten mehrbasischer Säuren oder mehrsäuriger Basen geeignet.) — Die mathematische Behandlung für die Titration einer schwachen Base mit einer starken Säure erfolgt auf ähnliche Weise; titriert werden die *Alkaloide Chinin* und *Brucin*. — *Experimentelles*. Etwa 40 ml Probelösung (0,1 mmol chloriertes Phenol oder 1 mmol Alkaloid) werden mit Natronlauge (0,1 n für die Phenole und 1 n für die Alkaloide) titriert.

[1] Analyst **82**, 219—228 (1957). Ind. Hyg. Res. Lab., The Frythe, Welwyn, Herts. (England).

Nelly Konopik

Über Vervollkommnungen und Vereinfachungen in der Durchführungstechnik konduktometrischer Titrationen berichten A. P. Toropov und G. B. Pasovskaja[1]. Der Leitfähigkeitsapparat ist so beschaffen (schematische Skizze im Original), daß die Ablesungen an der Wheatstone'schen Brücke der Leitfähigkeit der zu titrierenden Lösung proportional sind. Die Titrationskurve kann während der Titration in 5—6 min aufgezeichnet werden, wobei man sich einer zylindrischen Lupe bedient, die aus einem dünnwandigen Glasrohr (9—10 × 60—70 mm) als Ampulle hergestellt, mit Benzol, CCl_4 oder Wasser gefüllt, die genaue Ermittlung der Kurvenumbruchpunkte ermöglicht. Die Brauchbarkeit der Vereinfachungen wird mit Titrationsbeispielen (NaOH und $Na_2B_4O_7$ mit H_2SO_4) belegt. Die Lupe ist bei

Titrationen in Anwesenheit größerer Mengen Fremdelektrolyt von Nutzen, da dann der Kurvenschnittpunkt an sehr stumpfen Winkeln liegt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 328—331 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Taschkent (UdSSR). A. v. WILPERT

Über die Anwendung der Zinkphosphatelektrode in der potentiometrischen Analyse stellten Z. I. IVANOVA und P. N. KOVALENKO[1] Versuche an, die ergaben, daß die Elektrode in gewissen Grenzen zur *Bestimmung von Calcium und Magnesium* dienen kann. Zur *Herstellung* der Elektrode phosphatierte man metallisches Zink mittels eines Stromes von 20—30 Milliamp. während 3—4 Std in verdünnter Natriumphosphatlösung. Danach ließ man die Elektrode noch einen Tag in derselben Lösung stehen. Unter Verwendung dieser Elektrode als Indicatorelektrode und der Kalomelelektrode als Vergleichselektrode titrierte man Calcium- und Magnesiumsalze mit K_3PO_4-Lösung nach dem Kompensationsverfahren. Da Mg-Phosphat etwa 1000mal löslicher ist als Ca-Phosphat, so wird zuerst nur das Ca-Phosphat titriert (erster Potentialsprung); der zweite Sprung zeigt die vollständige Ausfällung von Mg an. Die Ergebnisse sind bei hohen Konzentrationen befriedigend, in stärker verdünnten Lösungen können Fehler bis 17% entstehen. Man kann diese Fehler auf 3% herabdrücken, wenn man das Verfahren der 2maligen Zusätze anwendet. Man setzt zu zwei gleichen Portionen der Prüflösung (entsprechend x g Mg) zwei verschiedene Mengen (C_1 und C_2) Mg-Lösung hinzu und titriert mit K_3PO_4-Lösung. Wenn die Potentialsprünge bei V_1 und V_2 ml K_3PO_4-Lösung auftreten, berechnet sich der Gehalt an Mg zu $x = (C_2V_1 - C_1V_2)/(V_2 - V_1)$. Auf diese Art können 35 mg Ca^{2+}/Liter mit einem Fehler von $\pm$ 2,8% und 80 mg Mg^{2+}/Liter bis auf $\pm$ 1,9% genau bestimmt werden. Gegenüber der einen Tag dauernden Bestimmung beider Ionen im gewichtsanalytischen Verfahren dauert die potentiometrische Titration in Anwesenheit beider Ionen nach dem vorgeschlagenen Verfahren 2 Std.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 181—184 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Rostow (UdSSR). A. v. WILPERT

Einen neuen Typus des Relaxationscoulometers beschreibt K. SYKUT[1]. Das Instrument ist aus dem elektronischen Coulometer von K. W. KRAMER und R. B. FISCHER[2] entwickelt und besteht in der Hauptsache aus der eigentlichen coulometrischen Meßanordnung, dem Meßkreis, Verstärker und Zähler und dem Spannungsspeiser. Die Meßanordnung ist ein Relaxationsschwingungsgenerator, der mit der Penthode 6 SJ 7 und der Spannungsregelröhre 13202 X (Philips) arbeitet. Der Apparat ist für coulometrische Bestimmungen im Halbmikro- und Mikromaßstab geeignet. Er registriert mit Hilfe des Zählers die Elektrizitätsmenge, die den untersuchten Meßkreis durchfließt. Elektrizitätsmengen von 0,1 bis 10 Coulomb werden mit einer Genauigkeit von 0,3 bis 0,6% bestimmt. Vier Meßbereiche lassen Messungen mit der Stromstärke von 2—50 Milliamp. durchführen. Andere Meßbereiche sind leicht durch Anwendung zusätzlicher Widerstände zu gewinnen. Die Menge der Impulse des Generators, die in einem bestimmten Zeitabschnitt registriert wird, ist proportional der Elektrizitätsmenge, die den Meßkreis durchfließt. Sie wird an Hand der Gleichung berechnet: $Q = n_x/K_o$, worin n_x die Menge der registrierten Impulse und K_o die Eichkonstante des gebrauchten Bereichs ist. K_o ergibt sich aus der Gleichung $K_o = n_k \cdot R/E_k \cdot t$, worin n_k die Zahl der in t sec registrierten Impulse bei der elektromotorischen Kraft E_k (Volt) des Eichelements und dem Eingangswiderstand R (Ohm) des Apparats bedeutet. Die Eichung des Apparats und die Messungen lassen sich schnell durchführen und

sind reproduzierbar. — Der Apparat kann auch zur Messung hoher Widerstände von 10—300 MΩ und elektromotorischer Kräfte von 0—6 Volt benutzt werden.

[1] Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sect. AA, **9**, 91—122 (1956) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Univ. Łublin (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **26**, 415 (1954); vgl. diese Z. **143**, 437 (1954); **156**, 54 (1957).

O. Pollak v. Emhofen

Polarographie. Zunehmend und mit Erfolg wird zur *quantitativen Bestimmung geringster Spurengehalte von Metallkationen an Stelle der üblichen Polarographie der Umweg über die elektrolytische Anreicherung auf einer Kathode und die polarographische Untersuchung bei der anodischen Wiederauflösung*, die sogenannte *„anodic stripping polarography"* angewendet. J. G. Nikelly und W. D. Cooke[1] berichten hierzu in Erweiterung der Versuche von S. S. Lord, R. C. O'Neill und L. B. Rogers[2] sowie von K. W. Gardiner und L. B. Rogers[3] in einer umfangreichen Arbeit über die Bestimmung von *Cu, Pb, Cd und Tl* nach dieser Methode bei Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-8}$ m. Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird dabei vor allem dadurch verbessert, daß entspr. Abb. 1 die Oberfläche des aus der Capillare herausragenden Quecksilbers als Kleinoberflächenelektrode verwendet wird, die leicht erneuert werden kann, die auch bei kräftigem Rühren der Lösung eine ruhende Elektrode darstellt und bei der die Diffusion des abgeschiedenen Metalls ins Quecksilber eine wesentlich geringere Rolle spielt als bei Großflächenelektroden. Als optimale Bedingung zur Analyse bei der anodischen Auflösung wird die Polarographie in positiver Richtung mit stetig wachsendem Potential verwendet, wobei Spitzenpolarogramme resultieren mit Spitzenhöhen, die der Konzentration proportional sind, und mit Halbspitzenpotentialen, die den üblichen Halbstufenpotentialen sehr ähnlich sind, die zudem von der Dauer der vorangegangenen kathodischen Abscheidung und von der Geschwindigkeit des Spannungsdurchlaufs bei der Auflösung unabhängig sind. Wird der Spannungsdurchlauf auf 1,2 V/min erhöht, dann sind auch $2 \cdot 10^{-8}$ m Lösungen analysierbar. Als Grundlösung wird vorwiegend 0,1 m Kaliumnitratlösung verwendet, für Pb-Lösungen am besten 0,1 m Kaliumnatriumtartratlösung. Bei der Cu-Analyse dürfen chloridhaltige Lösungen nicht zugegen sein. Die zur kathodischen Abscheidung erforderliche Zeit soll bei 10^{-5} m Lösungen nicht über 25 sec, bei 10^{-5} bis 10^{-6} m Lösungen etwa 5 min betragen. Bei noch geringeren Konzentrationen hat eine längere Zeit keine hervortretenden Nachteile mehr zur Folge (Diffusion!). Grundsätzlich sind kurze Elektrolysierzeiten anzustreben, da dann auch steile Spitzen resultieren. Liegen Mischungen von Metallen vor, dann kann bereits bei der Abscheidung durch Elektrolyse bei konstantem Potential eine gewisse Trennung erzielt werden, z. B. für Pb + Cd neben Zn. $3 \cdot 10^{-5}$% Cd und $6 \cdot 10^{-5}$% Pb wurden nach dieser Methode

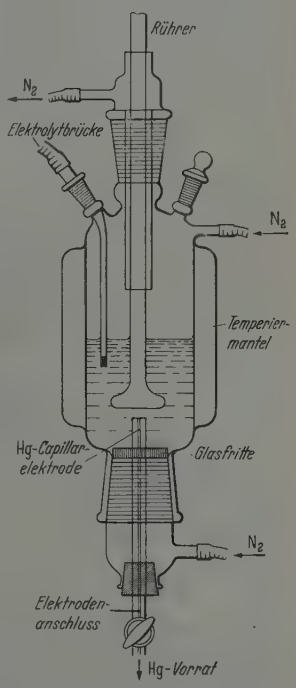

Abb. 1
Meßzelle nach Nikelly u. Cooke

in spektrographisch reinem Zink nachgewiesen, da das Polarogramm beide Metalle als getrennte Spitzen zeigt. Für derartige Analysen ist allerdings maßgebend, daß die Auflösung benachbarter Spitzen auch vom Mengenverhältnis der Metalle abhängt. Messungen an Cd+Tl und Cd+Cu als Gemische werden diskutiert. Im günstigsten Fall wird allgemein eine Genauigkeit von 3—4% erzielt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 933—939 (1957). Cornell Univ., Ithaca, N. Y. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 209 (1952); vgl. diese Z. **139**, 429 (1953). — [3] Analyt. Chemistry **25**, 1393 (1953); vgl. diese Z. **143**, 437 (1954). K. Cruse

G. Josepovits[1] beschreibt eine *Elektrolysenapparatur für polarographische Reihenuntersuchungen*, bei der die Entlüftung der Lösung in einem besonderen Gefäß schon während der vorhergehenden Messung geschieht und das Auswaschen und das Entfernen der gemessenen Lösung und des angesammelten Quecksilbers ohne Zerlegung des Apparates möglich ist. Die Höhe der Tropfelektrode bleibt unverändert und bei Anwendung einer Kalomelelektrode wird die Berührungszeit der Lösung mit dem Agar bedeutend verkürzt. Der Apparat (Abb. 2) besteht also aus 2 Teilen, dem Elektrolysengefäß *1* und dem Entlüftungsteil *2*. Während in *1* gemessen wird, wird die folgende Lösung in *2* eingefüllt und mit in *3* gewaschenem inertem Gas gelüftet. Das Gas strömt bei richtiger Hahnstellung durch *4* aus. Nach beendetem Messen werden die Hähne *5* und *6* umgestellt, wodurch der Gasstrom die Lösung und angesammeltes Quecksilber aus *1* durch *7* entfernt. Durch öfteres Umstellen von *8* wird *1* mit kleinen Anteilen der Lösung ausgespült, dann nach Öffnen von *6* in *1* abgelassen. Das verjüngte Ende *9* des Rohres *10* muß so in *1* eingeführt werden, daß *9* frei steht und die hier verwendete Gummibindung beweglich bleibt.

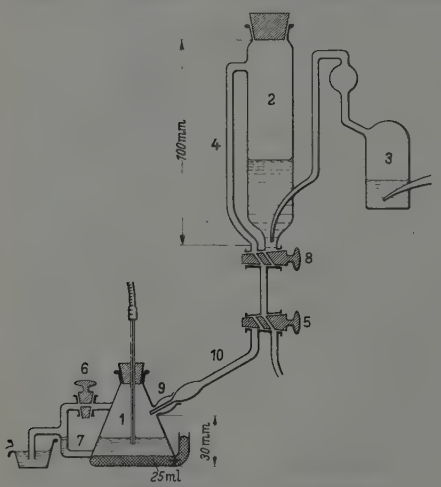

Abb. 2. Elektrolysenapparatur zur Polarographie nach Josepovits

[1] Magyar Kémiai Folyóirat. **63**, 91—92 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Inst. Pflanzenschutz, Budapest (Ungarn). J. Plank

Konduktometrische Hochfrequenztitrationen mit doppelt abgestimmtem Stromkreis. Die Brauchbarkeit des Röhrenoscillators mit abgestimmter Anode und Gitter für konduktometrische Titrationen erweitern A. J. Arvia und P. H. Brodersen[1], indem sie durch Studien am Ersatzschema zeigen, daß die sprunghafte Änderung des Schwingungszustandes unmittelbar neben dem größten Empfindlichkeitsbereich durch geeignete Anpassung beseitigt werden kann. Dies wird theoretisch und praktisch für die Lösung im Spulenfeld bewiesen. Die Resultate

stimmen mit denen einer üblichen Titration mit Indicator gut überein. — Die Arbeit enthält die Schaltschemen und Titrationskurven.

[1] An. Asoc. quím. argent. **45**, 5 21 (1957). Inst. Física, Univ. La Plata (Argent.)
IRMGARD PFITZER

Drei neue substituierte 2,2′-Dipyridine und ihre gefärbten Komplexverbindungen mit Eisen(II) und Kupfer(I) haben A. A. SCHILT und G. F. SMITH[1] in Zusammenhang mit früheren Arbeiten[2] untersucht. Es sind die Verbindungen *4,4′-Diphenyl-2,2′-Dipyridin* (A), *4,4′-Diamino-2,2′-dipyridin* (B) und *4,4′-6,6′ Tetramethyl-2,2′-dipyridin* (C). Die außerdem hergestellte Verbindung *2,6-bis-(6-Phenyl-2-pyridyl)-4-phenylpyridin* gibt mit Fe^{II} und Co^{II} keinen, mit Cu^{I} nur einen unbeständigen Komplex. Der Eisen(II)-komplex von (A) besitzt zwei weit auseinander liegende Absorptionsmaxima bei 386 und 552 mμ, die durch ungewöhnlich hohe molare Extinktionskoeffizienten (21360 und 21280) ausgezeichnet sind. Der Komplex ist im p_H-Bereich 1,9—9,4 existenzfähig, im p_H-Bereich 3,1—8,8 entsteht er rasch und vollständig. Er ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Äthanol und Äthanol-Wassergemisch und kann mit Isoamylalkohol quantitativ extrahiert werden. Bei 552 mμ besteht eine lineare Beziehung zwischen der Extinktion und dem Fe-Gehalt. Zur *Eisenbestimmung* bringt man die zu untersuchende Lösung in einen 25 ml-Kolben, reduziert durch Zusatz von 2 ml 10%iger Hydroxylaminlösung, versetzt mit 5 ml Acetatpuffer (p_H 5,8) und 2 ml 0,01 m (A)-Lösung und füllt mit Äthanol zur Marke auf. Man mißt bei 552 mμ gegen eine Blindlösung der Reagentien. — Der Cu^{I}-Komplex von (A) ist unbeständig und an der Luft sehr rasch oxydierbar. Für analytische Bestimmungen ist er ungeeignet. — Der Fe^{II}-Komplex von (B) besitzt ebenfalls zwei Absorptionsmaxima (bei 379 und 569 mμ), von denen aber nur das Maximum bei 379 mμ scharf ausgebildet ist (mol. Extinktionskoeff. 13640). Im p_H-Bereich 4—14 ist die Farbe beständig. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei dem Fe^{II}-Komplex von (A), die vollständige Extraktion mit Isoamylalkohol erfordert aber 3maliges Ausschütteln. Bemerkenswert ist, daß (B) Eisen(III)-salze zu Fe^{II} reduziert, so daß sich die Zugabe von Hydroxylamin erübrigt. Der Cu^{I}-Komplex von (B) ist nur schwach gefärbt. Die Verbindung (C) bildet keinen Fe^{II}-Komplex, der Cu^{I}-Komplex hat ein Absorptionsmaximum bei 450 mμ.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 401—405 (1957). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Vgl. u. a. diese Z. **151**, 427 (1956); **154**, 291 (1957); **158**, 43 (1957) und dort angegebene weitere Arbeiten.
A. KURTENACKER

Komplexe von Brenzcatechinviolett mit drei- und vierwertigen Metallen O. RYBA, J. CÍFKA, D. JEŽKOVÁ, M. MALÁT und V. SUK[1] untersuchen in Fortführung früherer Arbeiten[2] die *Komplexe von Brenzcatechinviolett mit Bi, Zr, Sn, Ti, Th, Ga, Al, In, Sb und Borat* mit colorimetrischen Methoden. Die blauen Komplexe der ersten 8 Metalle bilden sich in der angegebenen Reihenfolge mit steigendem p_H-Wert, ihre Festigkeit nimmt in der gleichen Reihenfolge ab. Die Absorptionsmaxima liegen bei großem Überschuß der Metalle bei fast den gleichen Wellenlängen (610—620 mμ) und auch ihre Extinktionskoeffizienten sind im Gebiet der maximalen Beständigkeit ungefähr gleich groß. Die Extinktion hängt aber bei einer bestimmten Wellenlänge und konstantem p_H-Wert auch vom Mengenverhältnis der Reaktionspartner ab. Daraus und auch aus Untersuchungen nach dem Verfahren von JOB wird geschlossen, daß die 3- und 4wertigen Metalle ebenso wie die früher untersuchten zweiwertigen Metalle[2] mit Brenzcatechinviolett mono- und bimetallische Komplexe bilden. Bei Bi besteht außerdem ein Komplex mit 3 Atomen Metall auf 1 Mol Brenzcatechinviolett. Die rosafarbenen, nur in

geben keine sichtbare Reaktion. Die aus den Versuchsergebnissen berechneten Konstanten der Komplexität sind im Original tabellarisch zusammengefaßt.

[1] Chem. Listy **51**, 1462—1466 (1957) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 71—77 (1958) [Deutsch]. Univ. Prag. — [2] Cífka, J., O. Ryba, V. Suk, M. Malát: Chem. Listy **49**, 1786 (1955); **50**, 888 (1956); vgl. diese Z. **154**, 137 (1957); **155**, 115 (1957). A. Kurtenacker

Der neue Metallindicator „Fluoresceinkomplexon“, [Bis-di-(carboxymethyl)-aminomethylfluorescein], den J. Körbl und F. Vydra[1] durch Kondensation von Fluorescein mit Formaldehyd und Iminodiessigsäure als kristallisiertes Natriumsalz dargestellt haben (eine genaue Vorschrift soll später mitgeteilt werden), zeigt in wäßriger Lösung gelbgrüne Fluorescenz, die in alkalischer Lösung verschwindet. Verschiedene Metallionen *(Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+})* rufen die Fluorescenz wieder hervor. Die rote Farbe der Lösung bleibt dabei unverändert (der ähnlich hergestellte Indicator „Calcein“ gibt nach H. Diehl und J. L. Ellingboe[2] mit Calcium in alkalischer Lösung einen charakteristischen Farbumschlag). Fluoresceinkomplexon eignet sich als empfindlicher Fluorescenzindicator zur komplexometrischen *Bestimmung von Barium, Strontium und Calcium.* Man kann Ca noch mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bei Tageslicht selbst in stark gefärbten Lösungen scharf titrieren, in 10mal verdünnter Lösung ergeben sich ebenso scharfe Resultate bei Verwendung einer Fluorescenzlampe. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,08 μg Ca/ml. Mg^{2+} stört die Bestimmungen nicht, wenn die NaOH-Konzentration der Lösung wenigstens 0,1 n ist. Störende Ionen können mit KCN (z. B. Cu^{2+}, Fe^{3+} Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}) oder mit Triäthanolamin (Fe^{3+}, Al^{3+}) maskiert werden. Mn^{II} wird in den nichtstörenden Mn^{III}-Komplex übergeführt. — *Ausführung.* Man versetzt etwa 150 ml Wasser mit 2 ml $1{,}17 \cdot 10^{-3}$ m wäßriger Indicatorlösung (die einige Tage haltbar ist) und 3 ml 5 n Natronlauge und beseitigt eine etwa verbliebene restliche Fluorescenz (von Ca-Spuren aus der Natronlauge herrührend) durch Zugabe der gerade ausreichenden Menge 0,02 n ÄDTA-Lösung. Dann setzt man die zur Maskierung notwendige Menge KCN oder Triäthanolamin und schließlich die neutrale oder schwach saure Lösung der zu prüfenden Lösung zu. In Gegenwart von bis zu 5 mg Mn genügt der in der Lösung enthaltene Sauerstoff zur Bildung des nicht störenden Mn^{III}-Komplexes, größere Mn-Mengen (bis zu 20 mg/100 ml) oxydiert man mittels eines Luftstromes oder durch Zugabe von einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd. Dann titriert man mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Verschwinden der Fluorescenz.

[1] Chem. Listy **51**, 1457—1461 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. u. Biochem. u. chem.-technol. Hochsch. Prag. — [2] Analyt. Chemistry **28**, 882 (1956); vgl. diese Z. **155**, 129 (1957). A. Kurtenacker

Eosin als Indicator bei fällungsmaßanalytischen Bestimmungen der Halogenide und von Silberion. F. Sierra und M. C. Sánchez-Pedreño[1] entwickeln in Anlehnung an die Theorie von E. Schulek und E. Pungor[2] ausführlich eine Theorie der Wirkungsweise des Eosin-Indicators bei der Fällung der Silberhalogenide, mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses des p_H-Wertes der homogenen Phase auf die auftretende Farbe. In geeigneten Grenzen der Acidität gelingt es, genaue Chloridtitrationen mit Silbernitratlösungen bis zur Konzentration 0,01 n und auch umgekehrt Silberbestimmungen mit Cl^--, Br^--, SCN^-- und J^--Lösungen ebenfalls bis zur Konzentration 0,01 n durchzuführen. Die Grenzen der Acidität liegen für die Cl^--Bestimmung zwischen 0,025 n und 1 n Salpetersäure, für die Ag^+-Bestimmung zwischen 0,0125 n und 2 n Salpetersäure. Bei der Cl-Bestimmung kann die

0,2%iger wäßriger Eosinlösung und 1—2 ml 1 n Salpetersäure. Für 0,01 n Chloridlösungen verwendet man 2 Tr. Eosinlösung und 1 ml 1 n Salpetersäure. Der Indicator ist in der roten Lösung zum Teil koaguliert, was aber die Titration nicht stört. Der im Laufe der Titration entstehende AgCl-Niederschlag ist hellrosa gefärbt, gegen Ende der Titration verstärkt sich die Farbe; im Äquivalenzpunkt erfolgt ein scharfer Farbumschlag in sehr intensives Cardinalrot, die überstehende Flüssigkeit ist praktisch farblos. Während der Titrationen muß man stark schütteln. — *Bestimmung von Silberion.* Je 10 ml der 0,1 n $AgNO_3$-Lösung werden mit 1—2 ml 1 n Salpetersäure und 5 Tr. Eosinlösung versetzt. Der Niederschlag ist während des größten Teils der Titration intensiv rot gefärbt. In der Nähe des Äquivalenzpunktes verstärkt sich die Farbe noch. Im Äquivalenzpunkt vollzieht sich ein plötzlicher Farbwechsel, und zwar bei Titrationen mit Cl^- und Br^- in Cremefarbe, bei SCN^- in Rosacreme, bei J^- in Gelblich. Die überstehenden Lösungen sind auch hier praktisch farblos. Die Analysenfehler betragen bei allen Titrationen wenige Zehntel Prozente.

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **53**, 429—440 (1957). Facultad de Ciencias de Murcia (Spanien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 213 (1950); vgl. diese Z. **134**, 123 (1951/52). IRMGARD PFITZER

Ein Überblick über die Entwicklung von Dithizonverfahren in den letzten 15 Jahren wird von G. IWANTSCHEFF[1] gegeben. Nach einigen theoretischen Betrachtungen über Aufbau, Dissoziationskonstante, Verteilungskoeffizient und Extrahierbarkeit der Dithizonkomplexe werden die Grundlagen der Bestimmungsverfahren (maßanalytische und colorimetrische Methoden) erörtert. Die Photometrie der Mischfarbe wird am Beispiel der *Bi-Bestimmung* erläutert. Nach einer kurzen Betrachtung über die Grundlagen der Trennverfahren (Oxydation störender Stoffe, Affinitätsunterschiede, Beachtung verschiedener p_H-Bereiche, Verwendung von Komplexbildnern) wird die quantitative Bestimmung von *Ag, Hg, Pd, Pt, Au, Po, Cu, Bi, In, (Sn), Zn, Cd, Co, Ni, Pb, (Fe), (Mn), Tl* und der qualitative *Nachweis von Zn* im Trennungsgang beschrieben. Ferner werden einige Sonderanwendungen des Dithizons bei Fällungs- und Komplextitrationen, in der Spektralanalyse, Polarographie und Chromatographie erwähnt.

[1] Angew. Chem. **69**, 472—477 (1957). Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen. HILDEGARD PLUSKAL

Die Extraktion von Metallverbindungen organischer Säuren (HR) mit organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln, ist von I. M. KORENMAN und F. H. ŠEJANOVA[1] zunächst theoretisch untersucht worden. Dabei werden 2 Gleichungen aufgestellt, die die Berechnung der Konzentration der gelösten Verbindung (MeR) bei gleicher Summe der Konzentrationen in Abhängigkeit vom Verhältnis der Anfangskonzentrationen möglich macht. Die Analyse der Gleichgewichtsbedingungen ergibt dann, daß die Extraktion um so vollständiger verläuft, je kleiner $N = [H^+]/K$ ist (K ist die Gleichgewichtskonstante des Umsatzes $Me^+ + HR$). Zugleich folgt auch, daß mit steigendem p_H-Wert die Vollständigkeit der Extraktion zunimmt (jedoch darf der p_H-Wert nicht so weit gesteigert werden, daß MeR durch OH^- zu MeOH zersetzt wird, da MeOH nicht extrahiert wird). — Bei der versuchsmäßigen Prüfung dieser Folgerungen kann man wechselnde Volumina der wäßrigen Kationlösung und der nichtwäßrigen Lösung des Reagenses bei gleicher molarer Konzentration und gleicher Volumensumme schütteln, jedoch werden zuverlässigere Ergebnisse erhalten, wenn man gleiche Volumina der Lösungen bei wechselnder Konzentration jedoch gleicher

Molsumme der Stoffe bei der Extraktion durch Schütteln verwendet. Die optimale Extraktion wird erreicht, wenn die Konzentrationen von Me und R für die Bildung der zu extrahierenden Verbindung (MeR, MeR_2) am günstigsten liegen. Ist diese Verbindung wenig oder überhaupt nicht gefärbt, so kann ihre Zusammensetzung nicht optisch ermittelt werden; jedoch bleibt eine radiometrische Bestimmung möglich. Radiometrisch werden die *Dithizonate von Zink, Quecksilber und Kobalt, das Oxychinolinat des Zinks und das α-Nitroso-β-naphtholat des Kobalts* untersucht und deren Zusammensetzung ermittelt. Es ergibt sich, daß vom p_H-Wert unabhängig sich stets die sauren Salze $Zn(HD)_2$ und $Co(HD)_2$ bilden, während Hg in neutraler und saurer Lösung auch $Hg(HD)_2$, in alkalischer HgD entstehen läßt. Mit Oxychinolin in $CHCl_3$-Lösung bildet Zn Verbindungen im Verhältnis 1:2 nur in alkalischer Lösung (in saurer entsteht kein Zn-Oxychinolat). Die Zusammensetzung der Verbindungen von Co mit α-Nitroso-β-naphthol wechselt mit dem p_H-Wert. In saurem und schwach alkalischem Medium bildet sich die Verbindung $Co(C_{10}H_6ONO)_3$, in stark alkalischem lautet die Formel $Co(C_{10}H_6ONO)_2$.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 285–295 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ., Gorkij.

A. v. Wilpert

Über die Anwendung physikalischer Grenzflächenerscheinungen in der chemischen Analyse berichtet R. Dubrisay[1] zusammenfassend, vorzugsweise auf Grund eigener Arbeiten. — I. Läßt man eine Fettsäurelösung in Benzol aus einer Bürette einmal unter reinem Wasser und dann unter alkalischem Wasser (am besten einer alkalischen Pufferlösung) austropfen, so ist die Tropfengröße (gemessen am Gesamtvolumen von beispielsweise 10 Tropfen) beidemal verschieden. Der Unterschied hängt von der Natur der Fettsäure ab und kann zu ihrer Erkennung dienen. Die Methode ist brauchbar für Fettsäuren mit Kettenlängen von etwa C_{10}—C_{30}. Sie ist derart empfindlich, daß man z. B. das *Ranzigwerden von Fetten* oder die *Oxydation von Kohlenwasserstoffölen*, z. B. *Transformatorenöl* (wobei in jedem Falle u. a. freie Fettsäuren auftreten) schon viel früher nachweisen kann als durch chemische Methoden (Farbreaktionen). — II. Bringt man Lösungen oberflächenaktiver Stoffe, z. B. Seifenlösung in Wasser, zum Schäumen, so tritt eine Fraktionierung in der Weise ein, daß Konzentration und Zusammensetzung der gelösten Substanzen in der Flüssigkeit und im Schaum verschieden sind.

[1] Chim. analytique **39**, 226—229 (1957).

F. Neumann

Thermostabilität analytischer Standards. Cl. Duval, C. Wadier und Y. Servigne[1] untersuchen in der früher[2] angegebenen Art eine Reihe weiterer Salze auf der Thermowaage und nehmen für einige Salze auch das Ultrarotspektrum im Steinsalzbereich auf. Die folgenden Salze sind wasserfrei und zeigen bis zu den in Klammern angegebenen Temperaturen keinen Gewichtsverlust: *Kaliumhydrogenjodat* (148° C), *Kaliummetaperjodat* (264° C), *Ammoniumjodid* (225° C), *Bariumthiosulfat* (84° C), *Kaliumchromat* (975° C), *Kaliumthiocyanat* (480° C), *Benzoesäure* (94° C), *8-Hydroxychinolin* (78° C), *Äthylendiamintetraessigsäure* (230° C). — *Das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure* enthält 1—2 Mole Kristallwasser. Für eine definierte Einwaage muß man das Salz bei 100—120° C entwässern. Der Zerfall der wasserfreien Verbindung beginnt schon bei 135° C. Bei 750° C hinterbleibt teilweise dissoziiertes Natriumcarbonat. — *Kaliumhexacyanoferrat(II)*. Das Trihydrat ist bis 45° C beständig, bei 115° C wird das Salz wasserfrei und bleibt bis 350° C gewichtskonstant. Dann beginnt die Oxydation des Eisens und der Verlust von Cyan. Schließlich hinterbleibt ein Eisencarbid.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 545—547 (1957). Lab. Recherches microanalyt., Paris. — [2] Duval, Cl.: Anal. chim. Acta **15**, 223 (1956); vgl. diese Z. **156**, 294 (1957).

A. Kurtenacker

Kristalldaten von einigen pulverförmigen N-Alkylsalicylaldimin-Chelaten. R. G. Charles und W. D. Johnston[1] geben in einer Tabelle, die mit einer North American Phillips Debye-Kamera (11,54 cm Durchmesser) und der Kobalt K_α-Strahlung gemessenen Kristalldaten von verschiedenen Kupferchelaten an. Die Daten dieser *Kupfer-N-Alkylsalicylaldimin-Chelate* sind charakteristisch für die Amine, aus denen die Chelate dargestellt worden sind und eignen sich zu ihrer Identifizierung. Kristalldaten und Intensitätsabschätzungen der Beugungsbilder werden angegeben für *Chelate aus Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl- und n-Tetradecylamin.* Die Beugungsbilder der *Nickelchelate* sind ebenfalls charakteristisch, unterscheiden sich jedoch alle von den entsprechenden Kupferchelaten. Es wird darauf hingewiesen, daß einige Kupferchelate in verschiedenen Modifikationen existieren. Um vergleichbare Werte zu bekommen, sollten deshalb die Chelate immer aus einer Methanollösung auskristallisiert werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1145—1146 (1957). Westinghouse Res. Labs. Churchill Borough, Pittsburgh, Pa. (USA). F. Rosendahl

Die thermogravimetrischen Pyrolysekurven der Tetraphenyloborate von Natrium, Lithium, Quecksilber(I), Quecksilber(II) und Silber hat W. W. Wendlandt[1] in Zusammenhang mit früheren Untersuchungen[2] aufgenommen. Es ergibt sich, daß die Ag-Verbindung am wenigsten stabil ist. Sie beginnt schon bei 65° C unter Gewichtsverlust zu zerfallen. Bei 480° C liegt ein mit Silberteilchen durchsetztes Silbermetaborat vor. Für die Tetraphenyloborate von Quecksilber(I), Lithium und Natrium liegen die Zerfallsbeginne bei 95°, 140° bzw. 200° C. Die Metaboratzusammensetzungen werden bei 620° C ($LiBO_2$) oder 764° C ($NaBO_2$) erreicht. Die Quecksilber(I)-verbindung ist bei 350° C vollständig flüchtig. Das Quecksilber(II)-tetraphenyloborat ist bis 200° C beständig, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich ebenfalls vollständig. Da der Quecksilber(II)-tetraphenyloboratniederschlag unlöslich, flockig, leicht zu filtrieren, zu waschen und zu trocknen ist, kann das Tetraphenyloboratverfahren zur *gravimetrischen Quecksilber(II)-bestimmung* von Nutzen sein.

[1] Chemist-Analyst **46**, 38–39 (1957). Technol. College, Lubbock, Texas (USA). — [2] Siehe u. a. Wendlandt, W. W.: Analyt. Chemistry **28**, 1001 (1956); **29**, 800 (1957); Anal. chim. Acta **16**, 216 (1957); vgl. diese Z. **154**, 270 (1957); **159**, 299, 302 (1957/58). A. Kurtenacker

Eine vereinfachte Thermowaage. P. N. Palei, I. G. Sentjurin und I. S. Skljarenko[1] berichten ausführlich über die in Leningrad 1952 (Fabrik Gosmetr) hergestellte Thermowaage (kurz beschrieben von Novoselova u. Mitarb.[2]). Die Thermowaage stellt eine vereinfachte Form der Waage von Cl. Duval dar, eine analytische Waage mit Gewichtsschreiber (recording weightometer). An Stelle der Waagschale besitzt die Waage einen Platinkorb, der an einem dünnen Draht in den Erhitzungsofen vom Waagebalken aus eingebracht werden kann. Der Ofen befindet sich unter der Waagekonsole, die Waage ist durch Schrägschirme von den Heißluftströmen abgeschirmt. Die Temperatur wird durch Thermoelemente und Galvanometer in C-Graden angezeigt, die Gewichtsveränderungen werden durch Reiter (1, 5 und 10 mg) gemessen. Ein Gaseinleitungsrohr ermöglicht das Erhitzen in O_2, N_2, CO_2 und anderen Gasen. Bei einer Einwaage von 30—50 mg können Gewichtsveränderungen bis 20 mg mit einer Genauigkeit bis 0,01 mg (0,02—0,03% der Einwaage) beobachtet werden, und zwar während der ganzen Dauer des Erhitzungsversuchs. Einzig der Dämpfer (Magnet) beeinträchtigt etwas die Linearität der Waagenskala. Als Anwendungsbeispiele sind *Thermolysekurven von Ca-Oxalat,*

Nd-Oxalat, Ag- und Cu-Nitrat sowie des Gemisches der beiden Nitrate abgebildet und werden diskutiert.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 318—323 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau. — [2] Novoselova, A. B., Ju. P. Simanov, K. H. Semenenko und N. N. Krasovskaja: Ž. neorg. Chim. **1**, 696 (1956) [Russisch].

A. v. Wilpert

Eine empfindliche Mikrowaage für Gasadsorptionsuntersuchungen und Gasdichtebestimmungen haben A. W. Czanderna und J. M. Honig[1] ganz ähnlich einem bereits früher beschriebenen Modell[2] aus Quarz konstruiert. Sie arbeitet nach dem Prinzip der üblichen Gasdichtewaagen und zeigt noch Masseänderungen von $\pm 0{,}05\ \mu g$ an. Die Reproduzierbarkeit der Gewichtsanzeige ist für eine Masseänderung von 10,000 μg mit $\pm 0{,}1\,\%$ angegeben. Bei konstantem Druck und genauer Temperaturkontrolle ist die Waage über lange Zeit nullpunktskonstant. Einzelheiten und genaue Konstruktionsangaben sind der Originalarbeit zu entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1206—1210 (1957). Purdue Univ., Lafayette, Ind. — [2] Johnston, E. W., und L. K. Nash: Rev. sci. Instr. **22**, 240 (1951); Simons, J. H., G. L. Scheirer jr. und H. L. Ritter: Rev. sci. Instr. **24**, 36 (1953).

K. Machner

Apparat für die Mikroanalyse inerter Gase. K. P. Florenskij[1] beschreibt ausführlich einen verhältnismäßig einfachen und zuverlässigen Apparat, der im wesentlichen aus 2 Teilen besteht. Teil 1 dient zur Messung des Gases und zu seiner volumetrischen Analyse durch Verbrennen mit CuO und Cu und fraktioniertem Ausfrieren der Verbrennungsprodukte. Teil 2 dient zur Analyse der trägen Restgase. Er enthält u.a. 3 Manometer, die das Arbeiten in den sehr weiten Bereich der Gasvolumina von 100—200 bis 10^{-5}—10^{-6} ml ermöglichen. Ein Wärmemanometer gestattet die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Gases. Ein wesentlicher Bestandteil des Apparats ist ein birnförmiger Ofen, in welchem die Umsetzung mit metallischem Ca in 20—30 min durchgeführt werden kann. Die Trennung der leichten Edelgase (He und Ne) von den schweren (Ar+Kr+Xe) geschieht mit Hilfe von Aktivkohle bei der Temperatur der flüssigen Luft (die schweren Edelgase werden absorbiert). — Der Analysenapparat ist vielseitig anwendbar; er wird besonders für die Analyse von *Naturgasen* empfohlen.

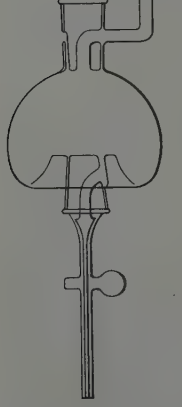

Abb. 1. Scheidetrichter zur Herstellung reduzierender Maßlösungen nach Smith

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 332—337 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR., Vernadsky-Inst., Moskau.

A. v. Wilpert

Einen neuen Scheidetrichter zur Herstellung von reduzierenden Maßlösungen mit Hilfe flüssiger Metallamalgame beschreibt G. F. Smith[1]. Der Trichter (Abb. 1) besteht aus einem Reaktionsgefäß (Fassungsvermögen etwa 450 ml), das mit zwei eingeschliffenen Glasstopfen versehen ist. Der Abflußstopfen ragt in das Reaktionsgefäß hinein und bildet mit der Gefäßwand einen ringförmigen Trog, der zur Aufnahme des flüssigen Amalgams bestimmt ist. Zwei Henkel am Abflußrohr erleichtern die Handhabung dieses Stopfens. Am oberen Kolbenhals ist seitlich

ein 50 ml-Reservoir angebracht, durch das die Lösungen in das Reaktionsgefäß eingebracht werden. Der Trichter kann zur Reduktion einzelner zu analysierender Lösungsproben verwendet werden, er ist jedoch hauptsächlich zur Herstellung und Aufbewahrung kleiner Volumina von Standardlösungen gedacht. Mit seiner Hilfe läßt sich die reduzierte Lösung auf einfache Weise quantitativ von der Amalgamflüssigkeit trennen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 505—509 (1957). Univ. Urbana Ill. (USA). K. Machner

Automatische Titrationsapparatur. *Untersuchungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Nucleinsäuren* führen E. L. Duggan und V. L. Stevens[1] zur Entwicklung einer beweglichen automatischen Titrationsvorrichtung, mit deren Hilfe potentiometrische Titrationen sowie Titrationen bei konstantem p_H möglich sind. Die Vorteile dieses Titrators gegenüber bereits beschriebenen Einrichtungen[2] bestehen in der bequemeren Handhabung, in der Schnelligkeit, mit der exakte Ergebnisse erhalten werden, sowie in der Möglichkeit, kleine Volumina zu verwenden (1—5 ml bei Konzentrationen von 10 Mikromolen Substanz je Milliliter). Bezüglich Aufbau wird auf das alle Einzelheiten ausführlich beschreibende Original verwiesen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1076—1078 (1957). Univ. Berkeley, Calif. (USA). — [2] Lingane, J. J.: Analyt. Chemistry **20**, 285 (1948); **21**, 497 (1949). Jacobson, C. F., und J. Leonis: C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **27**, 333 (1951). Neilands, J. B., and M. D. Cannon: Analyt. Chemistry **27**, 29 (1955); vgl. diese Z. **131**, 355 (1950); **136**, 125 (1952); **148**, 152 (1955/56). Nelly Konopik

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Zur schnellen Stickstoffbestimmung in organischem Material (Futter- und Lebensmitteln) empfehlen N. Gálvez Morales und E. Soto Rodríguez[1] das *colorimetrische Verfahren mit Nessler-Reagens. Nessler-Reagens.* A. In einem Erlenmeyer-Kolben löst man 22,5 g Jod und 30 g KJ in 20 ml Wasser. Dann fügt man 35 g Hg hinzu und schüttelt bis die Jodfarbe verschwindet. Sobald auch Stärke kein freies Jod mehr anzeigt, wird filtriert und auf 200 ml aufgefüllt. B. 88 g NaOH werden in 100 ml Wasser gelöst und auf 1000 ml verdünnt. Man filtriert vom Carbonat und stellt mit 1 n Salzsäure gegen Phenolphthalein ein (etwa 2,2 n). Als Reagens benutzt man eine Mischung von A und B im Verhältnis 1 : 5. — *Ausführung.* Man gibt zu 5 ml Wasser 1 ml Nesslers Reagens und 1 ml der zu untersuchenden Lösung, läßt 30 min zur Farbentwicklung kühl bei 5—10° C und anschließend noch 30—45 min bei Raumtemperatur stehen. Dann mißt man die Extinktion im Photocolorimeter unter Verwendung eines Grünfilters Nr. 404. Aus 3 Messungen ermittelt man den Mittelwert. Mit Ammoniumsulfat-Standardlösungen führt man Testbestimmungen durch. Der Stickstoffgehalt wird nach $C = E \cdot C_T/E_T$ berechnet, (C = gesuchte Konzentration in μg/ml, C_T = Konzentration der Testprobe in μg/ml, E = Extinktion der unbekannten Probe, E_T = Extinktion der Testprobe). Der Fehler beträgt 2 μg/ml oder 0,1% N. Die organischen Materialien werden in üblicher Weise vorbehandelt, um den Proteinstickstoff in Ammoniumsalz überzuführen.

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 39—44 (1957) [Spanisch]. Facult. de Vetrinaria, Madrid. (Spanien). Irmgard Pfitzer

Für die direkte Titration von Wasser mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Perchlorsäure als Katalysator verwenden J. A. Barltrop und K. J. Morgan[1] die Bildung der roten Farbe des Eisen(III)-salzes der Acethydroxamsäure, $(CH_3CONHO)_3Fe$, als äußeren Indicator. Die Methode kann für Wassergehalte $\leqq 20\%$ in organischen Lösungsmitteln, insbesondere *Essigsäure*, *Acetonitril*, *Äthylacetat*, *Aceton*, *Benzol* und *Tetrachlorkohlenstoff* mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ verwendet werden. In Ätherlösungen verläuft die Reaktion langsamer, jedoch wird die Endpunktsbestimmung nicht beeinträchtigt. Äthylendichlorid und Chloroform geben falsche Ergebnisse (im Gegensatz zu CCl_4). *Alkohole* reagieren ähnlich wie Wasser und können in gleicher Weise bestimmt werden. *Amine* bilden mit Perchlorsäure Salze, wodurch die Acetylierungsreaktion so weitgehend gehemmt wird, daß man Wasser in Gegenwart der Amine, z. B. Anilin bestimmen kann. — *Arbeitsweise.* Zur Herstellung der Indicatorlösung löst man 1 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 100 ml Äthanol und 0,5 ml Salzsäure und sättigt mit Hydroxylaminhydrochlorid. In dunklen Flaschen aufbewahrt ist der Indicator mehrere Wochen haltbar, soll jedoch alle 3 Tage neu hergestellt werden. Zur Wasserbestimmung verdünnt man einen aliquoten Teil der Lösung mit einem bekannten Volumen 0,1 n Perchlorsäure in wasserfreier Essigsäure (Mindestkonzentration in der Endlösung 0,04 n) und titriert mit Essigsäureanhydrid, in der Nähe des Endpunktes (dessen ungefähre Lage man vorher festgestellt hat) sehr vorsichtig. Nach jeder Reagenszugabe entnimmt man einen Tropfen der Lösung, versetzt ihn mit einem Tropfen Indicatorlösung und verdünnt mit 5 Tropfen Wasser. Im Titrationsende erfolgt ein Farbumschlag von Schwachgelb nach Braunrosa. Bei großem Überschuß an Essigsäureanhydrid färbt sich der Indicator purpurrot. Zur Berücksichtigung des Wassergehaltes der Lösungsmittel ist die Durchführung einer Blindprobe erforderlich.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 520—523 (1957). Univ. Oxford (England).
Hildegard Pluskal

Bestimmung von Lipoperoxyden. B. Coleby[1] stellt durch Versuche fest, daß mit der Methode von J. Glavind und S. Hartmann[2] die Störungen bei der Bestimmung von Lipoperoxyden durch Zugabe von 6%igem Ammoniumrhodanid nicht vollständig beseitigt werden. Bei Anwesenheit von 30—100 mg Phospholipoid beträgt der Fehler annähernd konstant etwa 11%. Die Färbung ist in Versuchen mit autoxydierten Phospholipoiden oft stark verzögert und ihr Maximum wird meist erst nach mehreren Stunden erreicht. Die einzelnen Peroxyde ergeben verschieden hohe Werte an Eisenrhodanid. Die Anwesenheit von Luftsauerstoff hat nur geringen Einfluß auf die Reaktion. Von keinem der untersuchten 3 Peroxyde (Benzoyl-, Lauroylperoxyd und tert. Butylhydroperoxyd) werden 2 Mole Eisenrhodanid verbraucht, wie es die quantitative Reaktion verlangt. Es wird gefolgert, daß die Methode für quantitative Bestimmungen, auch unter Anwendung eines Korrekturfaktors, wenig geeignet ist.

[1] Chem. a. Ind. **1957**, 1123—1124. Univ. Cambridge (England). — [2] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **9**, 497 (1955); vgl. diese Z. **151**, 319 (1956). Kathen

Das Prinzip der von J. Glavind und S. Hartmann[1] angegebenen Methode der *getrennten Bestimmung von peroxydhaltigen Phospholipoiden und anderen Lipoperoxyden* besteht in der colorimetrischen Bestimmung der einzelnen Lipoidperoxyde mit Hilfe der Thiocyanat- oder Indophenolreaktion. Die Trennung der Peroxyde erfolgt entweder chromatographisch unter Verwendung von Aluminiumoxyd oder durch Acetonfällung der Phospholipoidperoxyde aus petrolätherischer Lösung der Gesamtlipoide. Die Trennung durch Acetonfällung ist jedoch nicht vollständig. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn die Phospholipoidperoxyde (aus 5 ml

einer Chloroformlösung, Säule von 100×13 mm mit 5 g Al_2O_3, nach der Adsorption Waschen mit 25 ml $CHCl_3$) an Aluminiumoxyd adsorbiert werden, während die Triglyceridperoxyde ins Filtrat gehen und dort mit der Thiocyanat- oder Indophenolreaktion bestimmt werden. Bestimmt man in weiteren 5 ml der $CHCl_3$-Lösung der ursprünglichen Probe ohne vorhergehende Trennung die Gesamtperoxyde mit Thiocyanat oder Indophenol, so läßt sich der Gehalt der Phospholipoidperoxyde aus der Differenz ermitteln. Es ist auch möglich, die adsorbierten Phospholipoidperoxyde direkt zu bestimmen, wenn besonders gereinigtes Aluminiumoxyd (u. a. eisenfreies, Merck, stand. nach BROCKMANN, mehrmals gekocht mit 5% HCl, gewaschen mit H_2O und Äthanol, im Vakuum bei 100°C getrocknet) benutzt wird. Zur Ermittlung des Leerwertes läßt man 5 ml Thiocyanatreagens (siehe unten) langsam durch die Säule fließen und anschließend soviel absol. Äthanol, bis sich im daruntergestellten Zentrifugenglas ungefähr 10 ml gesammelt haben. Nach Abzentrifugieren vom Niederschlag wird die Absorption bei 500 mμ gemessen. Die mit Thiocyanat behandelte Säule wird mit ungefähr 20 ml Äthanol zur Entfernung des Reagenses gewaschen und das Äthanol durch Nachwaschen mit ungefähr 20 ml Chloroform entfernt. 5 ml der Lipoperoxydlösung in Chloroform werden langsam durch die Säule filtriert und mit ungefähr 25 ml Chloroform eluiert. Im Filtrat (Zentrifugieren, Lösungsmittel verdampfen, Rückstand in Äthanol-Chloroform aufnehmen) wird die Menge an Triglyceridperoxyd mit Thiocyanat- oder Indophenolreagens bestimmt. Danach werden langsam 5 ml Thiocyanatreagens durch die Säule filtriert, direkt anschließend Äthanol, so lange, bis eine Gesamtmenge von etwas weniger als 10 ml gesammelt sind. Dann erfolgt (Zentrifugieren!) nach Auffüllen auf 10 ml die Messung der rotgefärbten Lösung (Bestimmung der Phospholipoidperoxyde). Stets müssen Leerwerte ermittelt und subtrahiert werden. — *Thiocyanatreagens.* 50 ml 6%ige Ammoniumrhodanidlösung in absol. Äthanol (oder Methanol) werden in einem Meßzylinder mit 50 ml Chloroform gemischt, während sauerstofffreier Stickstoff durchströmt. Nach 15 min erfolgt unter N_2 Zugabe von 1 ml $FeCl_2$-Reagens nach G. LOFTUS-HILLS und C. C. THIEL[2]. — *Indophenolreagens.* In einem Meßzylinder werden 50 ml einer 20%igen Lösung von $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in absol. Äthanol mit 50 ml Chloroform gemischt und mit sauerstofffreiem Stickstoff durchströmt. Nach 15 min werden 1 ml 2%ige Leucodichlorphenolindophenollösung und 1 ml 0,1%ige $FeCl_3$-Lösung, beide in absol. Äthanol, zugegeben (N_2!). Bei Vorhandensein von Phospholipoiden, die nicht an Aluminiumoxyd adsorbiert werden, müssen andere geeignete Adsorptionsmittel oder die Acetonfällung benutzt werden.

[1] Acta chem. scand. **10**, 1298—1302 (1956). Polytechn. Inst. Kopenhagen. — [2] J. Dairy Res. **14**, 340 (1946). KATHEN

Zur colorimetrischen Bestimmung von Chloroform in Tetrachlorkohlenstoff verwendet CH. D. HILDEBRECHT[1] die Reaktion mit Alkali und Pyridin, die eine rosa bis rote Färbung ergibt (Fujiwara-Reaktion). Die geeigneten Bedingungen für die Reaktion wie Erhitzungszeit, Alkalikonzentration und das Verhältnis Pyridin:Wasser werden ermittelt. Das Verfahren ist anwendbar für CCl_4-Proben, die 10 bis 900 ppm $CHCl_3$ enthalten. Schwefelkohlenstoff stört in Konzentrationen über 20 ppm. Ebenso wie Chloroform reagieren 1,1,1,2- und 1,1,2,2-Tetrachloräthan, sowie Pentachloräthan und 1,1-Dichloräthylen. — *Ausführung.* 5 ml Wasser, 1 ml der Probe, 5 Tropfen 10%ige Natronlauge und 15 ml Pyridin werden 3 min in ein siedendes Wasserbad gebracht und anschließend 7 min im kalten Wasserbad von 15—20°C abgekühlt. Man verdünnt mit Methanol auf 100 ml und mißt nach 10 min die Absorption unter Verwendung eines 525 mμ-Filters. Der Chloroform-

gehalt der Probe wird nach einer Eichkurve ermittelt. Bei Chloroformmengen von 0,0025—0,06% beträgt die Abweichung vom theoretischen Wert 0,00014—0,0017%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1037—1039 (1957). Diamond Alkali Co., Painesville, Ohio (USA). EVA NEUHAUS

Zur Feststellung des Gehaltes von p-Nitrochlorbenzol in o-Nitrochlorbenzol führten M. A. PORTNOV und L. A. MUZYČENKO[1] folgende Bestimmungen aus: 1. Pyknometrische Ermittlung des spezifischen Gewichts des reinen o- und p-Nitrochlorbenzols sowie der Gemische der beiden Stoffe bei 30—90° C. Der Temperaturkoeffizient wurde in Übereinstimmung mit Literaturangaben zu 0,001 bestimmt. 2. Es wurden die Polythermen des Brechungsindexes derselben Stoffe bei 40—90° C festgestellt. Der Temperaturkoeffizient beträgt 0,0005. 3. Es wurden die Isothermen des Brechungsindexes derselben Stoffe bei 70, 50 und 40° C bestimmt und die Additivität des Indexes bei wechselnder Zusammensetzung nachgewiesen; es ergab sich, daß eine Veränderung in der Zusammensetzung des Gemisches um 1% den Brechungsindex um 0,00018 verschiebt. — Aus den (tabellenmäßig dargestellten) Versuchsergebnissen folgt, daß die Reproduzierbarkeit der Analysen bei $\pm$ 1% liegt, und zwar bei Bestimmung aus derselben Probe, jedoch mit verschiedenen Operationen. Zu den Messungen diente ein selbstgebautes Refraktometer, das empfindlicher war als das Abbe-Refraktometer.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 406—410 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Vorošilov Inst. f. organ. Halbprodd. u. Farbstoffe, Rubežnoje. A. v. WILPERT

Eine Methode zur Bestimmung von 4-Aminodiphenyl in technischem Diphenylamin bzw. in Destillationsrückständen von Diphenylamin wird von H. E. STAGG und R. H. REED[1] beschrieben. Die Methode beruht darauf, daß die primären Amine wie Anilin und 4-Aminodiphenyl (das letzte ist carcinogen) mit verdünnter Salzsäure extrahiert, diazotiert und nach Umsatz mit R-Salz (Dinatrium-2-naphthol-3,6-disulfonat) auf Rundfilter chromatographiert werden. Nach Elution des Streifens, der das Kupplungsprodukt mit 4-Aminodiphenyl enthält, wird dieses colorimetriert. — *Arbeitsweise.* Man kocht 1 g technisches Diphenylamin mit 5 ml etwa 0,5 n Salzsäure 1 min lang, kühlt die entstandene Suspension mit Eiswasser und fügt 0,2 ml 0,5 n Natriumnitritlösung hinzu. Nach 2 min wird die Suspension in ein Gemisch von 2 ml 0,05 n R-salzlösung und 5 ml 1 m Natriumhydrogencarbonatlösung gegossen und 5 min beiseite gestellt. Dann werden 5 ml 1 n Natronlauge hinzugefügt und die Lösung wird nach der Rundfiltermethode[2] auf 6 Stück Rundfilter Whatman Nr. 1 (32 cm Durchmesser) chromatographiert. Nachdem das Chromatogramm mit 0,1 n Natronlauge entwickelt worden ist, wird die innere Zone mit einem Durchmesser von 17 cm herausgeschnitten. Diese Papierscheiben werden dann auf eine Perspex-Platte gelegt, die $25 \times 25 \times 1$ cm mißt und die einen kreisförmigen Kanal von 1 cm Breite und 0,5 cm Tiefe enthält. Im Boden des Kanals befindet sich ein Loch von 0,5 cm ⌀. Auf die Papierscheiben wird eine Glasplatte von 25×25 cm gelegt, die mit Stahlblöcken von etwa 5 Pfund Gewicht beschwert wird. Im Mittelpunkt der Glasplatte befindet sich eine Bohrung von 1 cm ⌀, in die mittels eines Gummistopfens ein mit 0,1 n Natronlauge gefülltes Calciumchloridröhrchen zur Elution eingesetzt ist. Unter diese Anordnung wird ein Becherglas von 100 ml gestellt. Zur Elution der Papierscheiben sind etwa 70 ml 0,1 n Natronlauge erforderlich. Das Eluat wird mit 0,1 n NaOH-Lösung auf genau 100 ml verdünnt und in einer 2- bzw. 4 cm-Küvette gegen Wasser als Blindwert colorimetriert.

[1] Analyst **82**, 503—506 (1957). Imp. Chem. Ind. Ltd., Blackley. Manchester (England). — [2] BROWN, W. G.: Nature **143**, 337 (1939); vgl. diese Z. **126**, 102 (1943). G. KAINZ

Ein potentiometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Gehalte (1—3%) von 3-Nitrotoluol in 2-Nitrotoluol beschreiben M. A. Portnov und B. I. Tomilov[1]. Das Verfahren beruht auf der Reduktion der Nitroverbindungen zu den entsprechenden Toluidinen, die dann einerseits mit Nitritlösung unter Diazotierung, andererseits mit Bromatlösung unter Bromierung titriert werden. Bei der Diazotierung verbraucht je 1 Mol der Isomeren 1 Mol Nitrit, bei der Bromierung gibt das 2-Toluidin ein Dibromderivat, das 3-Toluidin dagegen ein Tribromderivat. Zu den potentiometrischen Titrationen dienen ein Pt-Blech als Indicatorelektrode und die gesätt. Kalomelelektrode als Bezugselektrode. — *Ausführung.* ~ 6 g Nitrotoluolgemisch werden mit 125 ml 20%iger Schwefelsäure und 25 g Zn-Staub (in 2 Portionen zusetzen) zu den Toluidinen reduziert (2—3 min bis zur Entfärbung). Dann wird 10 min gekocht, gekühlt und auf 500 ml aufgefüllt. *1. Diazotierung.* 100 ml der Toluidinlösung werden mit 15 ml Salzsäure (1 : 1) und 100 ml 10%iger KBr-Lösung versetzt und bei 22 –25° C mit 0,2 n $NaNO_2$-Lösung (Titerstellung mit Sulfanilsäure potentiometrisch) bis zum maximalen Potentialzuwachs (der 30 -60 sec konstant bleibt) potentiometrisch titriert. *2. Bromierung.* 50 ml Toluidinlösung werden mit 15 ml Salzsäure (1 : 1) und 150 ml 10%iger KBr-Lösung versetzt und bei 22 -25° C mit 0,4 n $KBrO_3$-Lösung titriert. Kontrollen mit Jodstärkepapier ergaben Blaufärbung erst nach 2—3 Tropfen Reagensüberschuß. — 3-Nitrotoluol wird nach diesem Verfahren bei 1—3% Gehalt bis auf ± 0,3% (absolut) bestimmt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 402—405 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Vorošilov-Inst. f. organ. Halbprodd. u. Farbstoffe, Rubežnoje. A. v. Wilpert

Die Eisenbestimmung bei der „Blattanalyse" zur Feststellung von Eisenmangel in Pflanzen ist oft fehlerhaft. Der Eisengehalt „chlorotischer" (eisenarmer) Blätter wird häufig höher gefunden als der normaler grüner Blätter. Der Grund dafür ist nach D. J. D. Nicholas, C. P. Lloyd-Jones und D. J. Fisher[1] die Verunreinigung der Blattoberfläche mit Eisen. Verff. weisen mit Hilfe von radioaktivem Eisen nach, daß durch Waschen der Blätter (30 sec) in 0,3%iger „Teepol"-Lösung, (einem oberflächenaktiven Natriumalkylsulfonat) und anschließender Spülung mit dest. Wasser (30 sec) oberflächliche Verunreinigungen völlig entfernt werden können, ohne daß ein Verlust an Eisen eintritt, welches sich im Blattgewebe befindet.

[1] Plant and Soil (Den Haag) **8**, 367—377 (1957). Univ. Bristol (England). W. Grütz

Pflanzenaschen, Böden. H. Kick und R. Bucher[1] berichten, daß eine *flammenphotometrische Bestimmung von Magnesium in Pflanzenaschen und Böden* möglich ist durch Messen der Intensität der Magnesiumlinie 2852 Å in der Acetylen-Luftflamme. Allerdings ergibt sich in dem Konzentrationsbereich von 0,3 —3,6 mg/ml keine lineare Abhängigkeit der Intensität von der Konzentration. Verff. benutzen zur Dispersion den Zeiss-Monochromator M4Q und messen bei einer Spaltbreite von 0,06 –0,08 mm. Der Multiplierstrom wird mit einem stark gedämpften Galvanometer gemessen. Die Verff. finden, daß Ca, Cu, Na, Fe, Al sowie SO_4^{2-}- und PO_4^{3-}-Ionen die Magnesiumanalyse praktisch nicht stören und nicht abgetrennt werden müssen. Die Empfindlichkeit der Methode reicht aus, um Magnesium in Pflanzenaschen und Bodenauszügen mit 0,025 n $CaCl_2$- 1 n Ammoniumacetatlösung oder 0,05 n Salzsäure bestimmen zu können.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **10**, 96—99 (1957). Univ. Bonn und Landwirtschaftl. Unters.-Amt Würzburg. F. Rosendahl

Eine flammenphotometrische Methode zur Calciumbestimmung in Pflanzenaschen wird von G. Gettkandt[1] beschrieben. Die störenden Eisen-, Aluminium- und Phosphationen werden vor der Analyse abgetrennt. — *Arbeitsweise.* 2 g lufttrockene

Substanz werden 1 Std bei 500—550°C im Muffelofen verascht und anschließend werden die restlichen Kohleteilchen mit 1—2 g Ammoniumnitrat im Glühofen abgebrannt. Die Asche wird in 10 ml 25%iger Salzsäure aufgenommen, aufgekocht, durch ein phosphorsäure- und calciumfreies Filter filtriert und auf 100 ml aufgefüllt (10 bis 30 ml dieser Lösung können zur chemischen Phosphatbestimmung benutzt werden). Je nach dem Calciumgehalt werden 10—30 ml der Aschenlösung in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert, mit dest. Wasser auf etwa 50 ml aufgefüllt und mit 1 ml 5%iger $FeCl_3$-Lösung erhitzt. Mit 5 ml 10%iger Urotropinlösung fällt man sodann in der Siedehitze (1—2 min kochen) Eisen, Aluminium und Phosphat aus. Es wird auf 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt und durch ein calciumfreies Filter filtriert. Das Filtrat wird mit einem Flammenphotometer von Zeiss, Modell III mit Interferenzfilter Ca 63, in einer Acetylen-Luftflamme auf Calcium analysiert. Verf. gibt in einer Tabelle einen Vergleich verschiedener Analysenverfahren an. Die beschriebene Urotropinmethode zeigt Abweichungen zwischen 0,5 und 2,6% relativ von der gravimetrischen Methode.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **74**, 135—139 (1956). Akad. Landwirtschaftswiss., Leipzig-Möckern. F. Rosendahl

Ein spektrographisches Verfahren zur Bestimmung der Spurenelemente in Kohlenaschen haben I. Benkö und G. Szádeczky Kardoss[1] *zwecks Beurteilung der geochemischen Verhältnisse ungarischer Kohlenlager* entwickelt. Die Kohlenproben werden in dünner Schicht bei 400°C langsam verascht, die Asche wird zur vollständigen Verdampfung in die Bohrung spektralreiner Kohlenelektroden gebracht. Wegen der schwer verdampfenden Oxyde wird die Stromstärke bis auf 15 A gesteigert. Die Auswertung geschieht auf Grund der letzten Linien unter Berücksichtigung der Störlinien. Bei Anwendung der angegebenen Versuchsverhältnisse ist die Bestimmung der Größenordnung von Be, Co, Cr, Ge, Ni, Sr, V, Zr, Ag, Ba, Cd, Cu, Ga, In, Mn, Mo, Pb, Ti und W aus einer einzigen Aufnahme ausführbar, außerdem die halbquantitative Bestimmung der ersten 8 Elemente mit höchstens ± 30% Durchschnittsfehler. In einer Tabelle sind die Wellenlängen der bei der Analyse verwendeten letzten Linien und Störlinien zusammengestellt.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 78—84 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Techn. Univ. und Forsch. Inst. Schwerind. Veszprém (Ungarn). J. Plank

Für die photometrische Bestimmung von Silicium, Aluminium, Eisen, Titan und Phosphor nebeneinander in Brennstoffaschen empfehlen W. Radmacher und W. Schmitz[1] folgenden *Analysengang*. 0,1 g Brennstoffasche wird im Platintiegel mit 3 g Aufschlußmittel [100 g Soda, 30 g Borax (wasserfrei), 0,5 g Kaliumnitrat] aufgeschlossen. Man löst die Schmelze in 65 ml 2n Salzsäure, überführt die klare Lösung in einen 500 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. In gleicher Weise wird eine Vergleichslösung ohne Brennstoffasche angesetzt. *a) Siliciumbestimmung. Ammoniummolybdatlösung.* 7,5 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ werden in 50 ml Wasser gelöst, mit 10 ml H_2SO_4 (1 : 3) versetzt und mit Wasser auf 100 aufgefüllt. *Reduktionslösung.* 1,5 g 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure und 7 g Na_2SO_3 werden in 200 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 45 g $Na_2S_2O_5$ mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. — Zur Bestimmung werden 5 ml der Probenlösung in einem 100 ml-Meßkolben mit 45 ml Wasser und 2 ml Ammoniummolybdatlösung versetzt. Nach 10 min gibt man 10 ml 10%ige Weinsäurelösung und 2 ml Reduktionslösung hinzu und füllt zur Marke auf. Nach 30 min wird die Extinktion gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe (siehe Vergleichslösung) bei 720 mμ (d = 1 cm) gemessen. *b) Aluminiumbestimmung. Thioglykolsäurelösung.* 10 ml reinste 80%ige Thioglykolsäure werden mit 800 ml Wasser verdünnt, mittels p_H-Meßgerät

mit Natronlauge auf den p_H-Wert 3,7 eingestellt und auf 1 l aufgefüllt. *Eriochromcyaninlösung.* 1 g Eriochromcyanin und 78 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ werden in 500 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 250 ml Eisessig auf 1 l verdünnt. Zur Ausführung der Al-Bestimmung werden in einem 500 ml-Meßkolben nacheinander 5 ml Probenlösung, 5 ml Thioglykolsäurelösung und 20 ml Eriochromcyaninlösung gegeben. Man füllt auf und mißt nach 3 Std bei 20° C und 546 mμ (d = 2 cm) gegen die ebenso behandelte Vergleichslösung. *c) Eisenbestimmung. Pufferlösung.* 400 g Natriumacetat · $3H_2O$ und 12 ml Eisessig in 1 l. Zur Ausführung der Bestimmung gibt man zu 5 ml Probenlösung 5 ml 5%ige Hydroxylammoniumchloridlösung und läßt 10 min stehen. Nach Zusatz von 10 ml 0,2%iger 2,2′-Dipyridyllösung in 0,2n Salzsäure und 10 ml Pufferlösung wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und die Extinktion nach 1 Std in 2 cm-Küvetten bei 546 mμ gegen die Vergleichslösung gemessen. *d) Titanbestimmung.* In einen 100 ml-Meßkolben gibt man 20 ml Probenlösung, dann nacheinander 5 ml 2%ige Chromotropsäure, 20 ml Pufferlösung (siehe oben), 5 ml 5%ige Natriumhypodisulfitlösung und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Nach 1 Std wird die Extinktion bei 436 mμ (d = 5 cm, t = 20° C) gegen die ebenso behandelte Vergleichslösung gemessen. *e) Phosphorbestimmung.* Zur Bestimmung werden 50 ml Probenlösung in einen 100 ml-Meßkolben mit 1 ml Natriumpyrosulfitlösung (200 g $Na_2S_2O_5$/l) versetzt und 15 min auf 95° C erhitzt. Man kühlt ab, fügt 10 ml 7n Schwefelsäure und 10 ml 5%ige Ammoniummolybdatlösung (die 100 ml konz. Schwefelsäure im Liter enthält) hinzu und bringt die Temperatur auf 20° C. Nach Zugabe von 2 ml Zinn(II)-chloridlösung (1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 2 ml konz. Salzsäure in 100 ml) wird unter guter Durchmischung mit Wasser aufgefüllt. Nach genau 15 min Wartezeit wird bei 720 mμ in 2 cm-Küvetten gegen reines Wasser gemessen. Die ebenso gemessene Extinktion der Vergleichslösung wird von dem Extinktionswert der Probenlösung abgezogen. – Bei allen Bestimmungen werden die Gehalte aus vorher unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurven entnommen. Die mitgeteilten Analysenwerte sind sehr befriedigend. Verff. benutzten für die optischen Messungen das Kompensationsphotometer mit elektrischer Anzeige, Leitz, das Unicam-Spektralphotometer SP 600 und das Elko II-Gerät, Zeiss.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 225–230 (1957). Inst. f. Brennstoffchem., Ruhrkohlenberatung, Essen. H. Specker

Zur quantitativen Germaniumbestimmung in Kohle und Kohleaschen schlagen W. J. Campbell, H. F. Carl und Ch. E. White[1] vier verschiedene *röntgenspektrometrische Methoden* vor. 1. Ein direkter Vergleich der Intensität der Germanium $K\alpha_1$-Linie der unbekannten Probe mit der von Standardproben. 2. Die Eichung über einen inneren Standard. 3. Eine Additionsmethode und 4. zur Steigerung der Nachweisempfindlichkeit ein Verbundverfahren, bei dem vor der Analyse Germanium abgetrennt wird. Die Untersuchungen wurden mit einem wenig veränderten Norelco-Röntgenfluorescenzspektrometer durchgeführt. Es kann sowohl ein Quarz- als auch ein Topaskristall benutzt werden. Wegen der Wellenlängenabhängigkeit der Zählrohrausbeute eignet sich ein argongefülltes Zählrohr besonders zur Germaniumanalyse. Bei hohen Impulszahlen je Sekunde empfiehlt sich ein Scintillationszähler wegen der geringeren Totzeit. Die Primärstrahlung wird von einer Röntgenröhre mit Wolframantikathode geliefert, die mit einer Spannung von 45 kV betrieben wird. Bei der ersten Methode, bei der nur die Intensität der Germanium-$K\alpha_1$-Linie gemessen wird, bereitet der Matrixeffekt Schwierigkeiten. Die zu untersuchenden Ascheproben variieren in ihren Hauptbestandteilen, Aluminiumoxyd, Siliciumdioxyd, Eisenoxyd und Calciumoxyd, erheblich. Dabei ist die Abhängigkeit der Linienintensität vom wechselnden Eisengehalt am stärksten. Entweder müssen Eichkurvenscharen mit dem Eisengehalt als Parameter zur Ger-

maniumanalyse aufgestellt werden oder die Methode 1 gibt nur eine Genauigkeit von ± 25% relativ und erlaubt nur Übersichtsanalysen. — Bei der 2. Methode wird ein Referenzelement zugesetzt, dessen charakteristische Fluorescenzstrahlung in derselben Art angeregt und absorbiert wird wie die des nachzuweisenden Elementes. Bei der Germaniumanalyse kommen die Elemente Gallium und Arsen in Betracht. Auch bei der Eichung über einen inneren Standard beeinflußt die Matrix das Intensitätsverhältnis. Entweder absorbiert die Matrix die langwelligere der beiden Linien stärker oder es liegt eine Absorptionskante zwischen den beiden Linien. Dazu kann der Fall eintreten, daß Emissionslinien der Matrix auftreten, die die Linie des Elementes mit niedrigerer Ordnungszahl stärker anregen. Verff. diskutieren die verschiedenen Möglichkeiten an Beispielen. Die Eichung geschieht derart, daß die unbekannte Probe, der das Referenzelement in einer bestimmten Konzentration zugemischt worden ist, verglichen wird mit Standards, bei denen Analysen- und Referenzelement im Verhältnis 1 : 1 enthalten sind. Zur Erzielung einer guten Homogenität der Probe empfehlen die Verff., die Probe naß mit Aceton zu mörsern. — Die 3. Methode beruht auf der Annahme, daß die Intensität der Nachweislinie linear mit der Konzentration ansteigt. Die Intensität der $Ge\text{-}K\alpha_1$-Linie wird vor und nach dem Zumischen eines bekannten Germaniumgehaltes gemessen. Bei hohen Gehalten wird Germaniumdioxyd über einen Natriumcarbonataufschluß (Probe zu Aufschlußmittel 1 : 7) zugegeben. Bei den kleineren Konzentrationen wird $^1/_{10}$ des Probengewichtes einer Braunkohlenasche mit 2,6% Germanium zugemischt. Die Methoden 2 und 3 erlauben eine quantitative Germaniumbestimmung bis zu Gehalten von 0,1% mit einer Reproduzierbarkeit von 10% relativ. — Germaniumspuren bis zu Gehalten von 0,001% können mit 10% relativer Reproduzierbarkeit nach dem Verbundverfahren analysiert werden. Hierbei wird Germanium zunächst abdestilliert und dann als Cinchonin-Germaniummolybdat gefällt. Der trockene Niederschlag wird röntgenspektrometrisch analysiert. Die Verff. schließen noch eine Untersuchung über den Germaniumverlust beim Veraschen der Kohleproben an, mit dem Ergebnis, daß der Verlust vernachlässigbar ist, wenn langsam bei mäßigen Temperaturen verascht wird.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1009—1017 (1957). Univ. College Park, Maryland (USA).

F. Rosendahl

Zur Charakterisierung der Herkunft und Qualität von Braunkohlenteeren schlagen R. Klimke und K. Blass[1] neben der bisher üblichen physikalischen Prüfung eine quantitative Aufteilung in Gruppen chemisch verwandter Bestandteile vor, wobei vorwiegend indifferente Lösungsmittel und chromatographische Trennungen angewendet werden, um die Komponenten chemisch unverändert zu lassen. Es handelt sich um die folgenden 7 Gruppen: Asphalt- und harzartige Stoffe, Feststoffe (anorganische und in Benzol unlösliche organische Substanzen), saure Bestandteile (Phenole und Fettsäuren), Carbene (koksartige, in Tetrachlorkohlenstoff unlösliche Zersetzungsprodukte), Öle und Paraffine sowie zwei in der Löslichkeit verschiedene Gruppen von Harzen. — *Arbeitsvorschrift.* Die *asphalt- und harzartigen Stoffe* scheiden sich aus, wenn man eine Lösung von 3 g Teer in 5 ml Essigester-Cyclohexan (1 : 2) in 80 ml n-Hexan eintropfen läßt. Man filtriert, wäscht mit 100 ml n-Hexan von 50° C und trocknet 10 min bei 90° C. Den gewogenen Rückstand kocht man 1 Std mit 50 ml 20%iger Natronlauge aus, um den Anteil der *laugenlöslichen Substanzen* zu ermitteln, filtriert das Ungelöste ab, wäscht mit Wasser, trocknet und wägt. — Die „*Feststoffe*" findet man, indem man 5 g Teer in 200 ml Benzol auflöst, heiß nachwäscht und das Ungelöste isoliert. — Die *sauren Bestandteile* extrahiert man durch Schütteln mit 2mal 50 ml 20%iger und 2mal 100 ml 10%iger Natronlauge aus einer Lösung von 10 g Teer in 200 ml Benzol. Aus dem Extrakt werden etwa vorhandene Neutralöle teils mit Wasserdampf abdestilliert,

teils mit Äther ausgeschüttelt. Sodann säuert man mit 15% iger Salzsäure an, nimmt die sauren Bestandteile mit Äther auf, trocknet mit Natriumsulfat, verdampft das Lösungsmittel, trocknet bei 60° C und wägt. Die mit der Natronlauge ausgeschüttelte Benzollösung dampft man zur Trockne, löst den Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff (2—3 g in 200 ml) und filtriert nach dem Stehen über Nacht etwa ausgeflockte *Carbene* ab. Das Filtrat befreit man vom Lösungsmittel, trennt wie oben die asphalt- und harzartigen Stoffe ab und fügt danach die bei der Gewinnung der sauren Bestandteile abgeschiedenen Neutralöle wieder hinzu. Man löst dann 2—3 g in 20 ml Petroläther (35—50° C) und gibt die Lösung auf eine Aluminiumoxydsäule (30 × 400 mm, 100 g Füllung). Mit reinem Petroläther wäscht man so lange nach, bis er unten wieder farblos abläuft. Er enthält die *Neutralöle und Paraffine*. Die Säulenfüllung trocknet man mit Luft (Calciumchloridrohr vorschalten) und eluiert darauf die „*Harze I*" mit Chloroform. Zuletzt durchspült man die wieder trocken gesaugte Säule noch mit Pyridin und eluiert damit die „*Harze II*", welche man durch Abdestillieren der Hauptmenge des Pyridins, Ansäuern mit Salzsäure, Extrahieren mit Chloroform, Abdampfen und Trocknen bei 60° C in wägbarer Form gewinnt.

[1] Chem. Techn. **9**, 288—291 (1957). VEB-Kombinat „Otto Grotewohl", Böhlen.
F. Neumann

Über die Bestimmung der sauren Bestandteile in hydrierten Teerdestillaten berichten W. Hesp und J. Czermann[1]. Der Gehalt an *Gesamtphenol* bzw. *flüchtigen Phenolen* kann mit genügender Genauigkeit nach der Bromierungsmethode ermittelt werden. Dazu wird das Ausgangsmaterial in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, die Lösung wird mit 10% iger Kalilauge ausgeschüttelt. Die in der Phenolatlauge mit übergegangenen neutralen Öle sowie Amine und Pyridinbasen werden durch Wasserdampfdestillation abgetrennt. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation dient zur bromometrischen Bestimmung. Bei Teerhydrierungsdestillaten entspricht 1 ml 0,1 n Kaliumbromid-bromatlösung 2,3 mg Gesamtphenol. — Zur Bestimmung der *flüchtigen Phenole* werden 50—100 ml der Lösung der Probe mit 10% iger Salzsäure schwach angesäuert, und mit 5 ml 20% iger Kupfersulfatlösung und 100 ml Wasser versetzt. Vom Gemisch werden zuerst 100 ml, dann nach Zusatz von jeweils 50 ml Wasser noch jedesmal 50 ml abdestilliert. Ein aliquoter Teil der vereinigten Destillate dient zur bromometrischen Bestimmung der flüchtigen Phenole. 1 ml 0,1 n Kaliumbromid-bromatlösung entspricht 2,0 mg flüchtigem Phenol. — Die einzelnen Komponenten können in hydrierten Teerdestillaten auch unmittelbar nach der Methode von B. Meissner[2] colorimetrisch bestimmt werden. Das Verfahren ist jedoch nicht quantitativ. Für eine quantitative Bestimmung muß das Ausgangsmaterial zunächst feinfraktioniert werden.

[1] Chem. Techn. **9**, 413—416 (1957). Hochdruck-Forsch.-Inst., Budapest (Ungarn). — [2] Bergakademie (Freiberg/Sa.) **5**, 271 (1953). Eva Neuhaus

Über den Nachweis und die quantitative IR-spektrometrische Bestimmung von 2,3-Cyclopenteno-6-methylpyridin sowie von 2,3,4-Trimethylpyridin in Xylidinfraktionen berichten S. Tanaka und H. Arakawa[1]. Zur quantitativen Bestimmung des mittels Lösungsmittelextraktion aus der Xylidinfraktion abgetrennten 2,3-Cyclopenteno-6-methylpyridins (zusammen mit anderen tertiären Aminen) werden Extinktionsmessungen bei 12,30 μ und 12,20 μ an Lösungen vorgenommen. Die Eichkurven verlaufen bis zu Gehalten von > 40 mg/ml linear, ebenso die Eichkurven für die Bestimmung von 2,3,4-Trimethylpyridin, die bei den gleichen Wellenlängen durchzuführen ist.

[1] Jap. Analyst **6**, 281—285 (1957). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo und Kawasaki Iron Works, Nihon Kokan Co. (Japan). H. Specker

Erdöl und Erdöldestillate. *Analyse deutscher Rohöle.* H. Luther und H. Jesse[1] haben die bis 450°C nicht übergehenden Anteile einiger Erdöle des „Gifhorner Troges" chromatographisch an Aluminiumoxyd und durch Gegenstromverteilung nach Craig aufgetrennt und die anfallenden Fraktionen vor allen Dingen ultrarot- und ultraviolettspektroskopisch analysiert, um die Aussagemöglichkeiten spektroskopischer Methoden auf diesem Gebiete zu prüfen und ihren derzeitigen Stand aufzuzeigen. Es wird eingehend über die Aufnahme und Auswertung der Ultrarot- und der Ultraviolettspektren berichtet. Die Möglichkeiten der säulenchromatographischen Trennung bei Einsatz verschiedener Adsorbentien werden diskutiert. Ferner sind an einer Reihe von Fraktionen das Molekulargewicht, die Elementarzusammensetzung, die Neutralisations- und Verseifungszahlen sowie die Erweichungs- und Tropfpunkte bestimmt worden. Es wird ein Überblick über den gewählten Trennungsgang gegeben. Wegen vieler Einzelheiten sei auf die ausführlichen Beschreibungen in der Originalarbeit verwiesen.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 23—27 (1957). Techn. Hochschule Braunschweig.
K. Machner

Die Entfernung von elementarem Schwefel aus Kohlenwasserstoff-Fraktionen beschreibt M. Blumer[1]. Das Kohlenwasserstoffgemisch wird durch eine Kolonne mit aktivem Kupferpulver gegeben, welches bereits bei Zimmertemperatur quantitativ mit dem elementaren Schwefel reagiert. *Zur Herstellung des aktiven Kupferpulvers* werden 45 g Kupfersulfat in 500 ml Wasser, das 20 ml 2 n Salzsäure enthält, gelöst und unter Rühren mit einem dicken Brei aus 15 g Zinkpulver, 25 ml Wasser und etwas Netzmittel versetzt. Wenn der Niederschlag rotbraun geworden ist, wird die überstehende Flüssigkeit abdekantiert und das Kupfer mehrfach mit Wasser gewaschen. Dann wird es in Schüsseln gefüllt, wie sie in Kühlschränken zur Herstellung von Eiswürfeln gebräuchlich sind, mit Wasser bedeckt und gefroren. Es bleibt in dieser Form mindestens 6 Monate aktiv. Für Proben mit weniger als 150 mg Schwefel wird eine Kolonne benötigt, die etwa 10 ml Kupferpulver enthält. Das Kupfer wird mit Wasser eingespült, dann mit Aceton und schließlich mit n-Pentan bzw. Benzol nachgewaschen. Die Kolonne soll nicht trocken werden, da das Kupfer an der Luft leicht oxydiert. — *Verfahren.* Die Probe wird in n-Pentan gelöst auf die Kolonne gebracht und mit dem gleichen Lösungsmittel eluiert. Wenn eine größere Menge kristallisierter Schwefel vorliegt, wird Benzol als Lösungsmittel verwandt. Bei Testproben aus Petroleumfraktionen vom Siedepunkt zwischen 325°C und 400°C, denen 20 mg Schwefel zugesetzt wurde, konnte im Eluat nach Entfernen des Lösungsmittels kein Schwefel mehr nachgewiesen werden.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1039—1041 (1957). Shell Development Co., Houston, Tex. (USA). Eva Neuhaus

Über die Bestimmung von n-Paraffinen (C_6—C_{10}) in Erdöldestillaten, die frei von Olefinen sind, berichten R. D. Schwartz und D. J. Brasseaux[1]. Die Verff. trennen die Erdölprobe zunächst durch Destillation in mehrere Fraktionen auf, so daß jede Fraktion neben anderen Kohlenwasserstoffen nur ein n-Paraffin enthält. Diese Fraktionen werden dann an einer Säule, die mit synthetischem Zeolith beschickt ist, chromatographiert. Hierbei werden die n-Paraffine selektiv zurückgehalten, während die übrigen Kohlenwasserstoffe abfließen. Aus der Änderung der Brechungsindices vor und nach der Adsorption kann der Gehalt an n-Paraffinen berechnet werden. Der durchschnittliche Fehler der Bestimmung liegt unter 2% n-Paraffin. — *Arbeitsweise.* Etwa 2 l Erdöldestillat werden an einer Fraktionierkolonne von mindestens 10 theoretischen Böden in Fraktionen von 84—112°C (Heptanfraktion), 112—138°C (Octanfraktion), 138—162°C (Nonanfraktion) und 162—185°C (Decanfraktion) aufgetrennt. Sodann bringt man etwa 30 ml jeder Fraktion auf eine

trockene Adsorptionskolonne (10 × 600 mm), die mit 34 g synthetischem Zeolith (Linde Type 5A, Molecular Sieve, 14—30 mesh) gefüllt ist. Die von n-Paraffinen freien, abfließenden Anteile werden zu je 1 ml aufgefangen. Zur Ermittlung des n-Paraffingehalts bestimmt man den Brechungsindex vor der Adsorption (c) sowie den Brechungsindex der abfließenden Anteile (b). Aus der Formel $100\,(b - c)/(b - a)$ ergibt sich der Prozentgehalt an n-Paraffinen; a beträgt für die Heptanfraktion 1,3851, für die Octanfraktion 1,3951, für die Nonanfraktion 1,4031 und für die Decanfraktion 1,4097.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1022—1026 (1957). Shell Development Co., Houston, Tex. (USA). G. Kainz

Nach K. H. Nelson, M. D. Grimes und B. J. Heinrich[1] läßt sich der *Gehalt eines Erdöldestillats an n-Paraffinen und n-Olefinen gravimetrisch bestimmen*, wenn man das Destillat mit einem synthetischen Zeolith zusammenbringt, dessen Porengröße 5 Å beträgt. Hierbei werden die n-Paraffine und n-Olefine, deren kleinster Molekulardurchmesser 4,9 Å beträgt, selektiv adsorbiert, während Verbindungen mit einem Molekulardurchmesser über 6 Å, wie z. B. verzweigte Kohlenwasserstoffe, Aromaten und Naphthene nicht adsorbiert werden. Die n-Verbindungen werden hierbei derart festgehalten, daß man die übrigen, nicht adsorbierten Verbindungen durch Erhitzen im Vakuum bei 100°C entfernen kann. Wägt man daher den Zeolith vor und nach der Adsorption, so erhält man die Menge der adsorbierten n-Paraffine und n-Olefine. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt ± 0,5%. — *Arbeitsweise.* Es wird ein U-Rohr von 1,2 cm Durchmesser und 18 cm Länge verwendet, dessen einer Schenkel über einen 3-Weghahn mit einem Tropftrichter und dessen anderer Schenkel über einen 2-Weghahn mit einer Vakuumpumpe verbunden ist. Das U-Rohr kann in einem Heizblock auf 100°C erhitzt werden. Zur Bestimmung wird das U-Rohr mit synthetischem Zeolith (Linde Molecular Sieve, Type 5A, 14—30 mesh) gefüllt, evakuiert, 10 min auf 100°C erhitzt, abkühlen gelassen und gewogen. Sodann saugt man über den 3-Weghahn 1 ml Probe ein und wägt abermals (1). Nun erhitzt man das U-Rohr unter ständigem Evakuieren 10 min auf 100°C, um die nicht adsorbierten Anteile der Probe (Aromaten, Naphthene, verzweigte Kohlenwasserstoffe) zu entfernen. Nach dem Abkühlen wird das U-Rohr abermals gewogen (2). Die Differenz 1—2 ergibt den Gehalt der Probe an n-Paraffinen + n-Olefinen. Zur Ermittlung des Gehalts an n-Paraffinen entfernt man aus einer weiteren Probe die Olefine und Aromaten nach der ASTM-Methode D 1019- 55 T und bestimmt nun im verbleibenden Raffinat die n-Paraffine wie oben (3). Aus der Differenz 1—2—3 ergibt sich indirekt der Gehalt an n-Olefinen.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1026—1029 (1957). Philips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA). G. Kainz

Um Calcium- oder Zinkadditive in Schmierölen und Konzentraten zu bestimmen, braucht man nach P. B. Gerhardt und E. R. Hartmann[1] die Proben nicht vorher zu veraschen. Man löst sie statt dessen in Aceton auf und bestimmt die Metalle chelatometrisch. — *Ausführung.* Eine etwa 20 mg Ca oder Zn enthaltende Einwaage (10 g bei Ölmischungen, 0,2—0,4 g bei Konzentraten) löst man in 130 ml Aceton (die Lösung darf trüb bleiben), fügt 25 ml einer annähernd 0,1 n Dinatriumäthylendiamintetraacetat-(ÄDTA-)lösung hinzu, erwärmt 5 min auf dem Dampfbad, kühlt, gibt 2 ml konz. Ammoniak, 10 ml Pufferlösung (67,5 g Ammoniumchlorid + 570 ml konz. Ammoniak im Liter) und etwa 0,3 g Indicatormischung (0,2 g Eriochromschwarz T mit 100 g Ammoniumchlorid verrieben; etwa 3 Wochen

haltbar) dazu und titriert mit 0,1 n Magnesiumchloridlösung bis zum Farbumschlag von Blau nach Rot zurück. Gleichzeitig läßt man einen Blindansatz mitlaufen. Der Faktor der ÄDTA-Lösung braucht nicht bekannt zu sein. — Die Magnesiumchloridlösung stellt man dadurch ein, daß man eine genaue Einwaage von getrocknetem Bariumchlorid (2 Std bei 125—130°C) derselben Behandlung unterwirft wie Öl- oder Konzentratproben. Eine Analyse dauert ungefähr 20 min.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1223 (1957). Esso Res. a. Engng. Co., Linden, N. J. (USA).
F. Neumann

Zur maßanalytischen Bestimmung von Zink in Holzimprägnierungslösungen hat W. J. Wilson[1] eine Schnellmethode ausgearbeitet, die sich für Routineanalysen eignet. Das Zink wird von Kupfer und Chromat durch Fällung als Phosphat aus neutraler Lösung in Gegenwart von Glycin (zur Maskierung des Kupfers) abgetrennt und anschließend mit Ferrocyanid unter Verwendung von o-Dianisidin als Indicator nach einem bereits früher angegebenen Verfahren[2] titriert. — *Arbeitsweise.* 30 bis 40 ml Probelösung mit einem Zinkgehalt von etwa 20 mg werden mit 10 ml 1%iger Glycinlösung versetzt und durch tropfenweise Zugabe von 1 n Ammoniak gegen Bromthymolblau als Indicator neutralisiert. Man gibt 5 ml ebenfalls neutralisierte 10%ige Na_2HPO_4-Lösung als Fällungsreagens hinzu, kocht auf, bis der Niederschlag sich zusammenballt, filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser, das je 1% Glycin und Dinatriumphosphat enthält, gibt das Filter in den Becher zurück, fügt 3 ml Schwefelsäure (1 : 1), 2 g Ammoniumsulfat und 30 ml Wasser hinzu, erhitzt zum Sieden und titriert mit eingestellter $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung (21 g/l) unter Verwendung von 0,1%iger Indicatorlösung (man löst 0,1 g o-Dianisidin in 1 ml konz. Schwefelsäure und verdünnt mit dest. Wasser auf 100 ml). Die beschriebene Methode kann nur für Zinkkonzentrationen von 0,3—0,6 mg/ml erfolgreich angewendet werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 419—420 (1957). Forest Res. Inst., Whakarewarewa. Rotorua (Neuseeland). — [2] Wilson, W. J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 508 (1956); vgl. diese Z. **159**, 372 (1957/58). K. Machner

Zur Analyse von intakter und geschädigter Cellulose sowie von Cellulosederivaten eignet sich nach R. T. O'Connor, E. F. DuPré und E. R. McCall[1] die Infrarotspektrophotometrie. Um das Material zur Durchstrahlung vorzubereiten, mahlt man es, bis es durch ein 20-Maschensieb hindurchgeht, mischt es in bekannter Weise mit Kaliumbromid (2 mg/350 mg) und preßt 300 mg von dem Gemisch unter Evakuieren auf 3 mm Hg und zuletzt 1 mm Hg mit hohem Druck zu Scheibchen. Mahlt man die Cellulose wesentlich feiner, so geht ihr kristalliner Anteil zurück, was man daran erkennt, daß die Gruppe von zwar schwachen, aber scharfen Absorptionsbanden zwischen 7,0 und 9,5 μ in einen verwaschenen Absorptionsbereich übergeht. Durch Substitution der OH-Gruppen ändert sich das Spektrum in charakteristischer Weise. So erzeugt Cyanäthylierung bei 4,45 μ eine scharfe Absorptionsbande, durch deren Intensität man den Substitutionsgrad messen kann. Entsprechendes gilt für die Acetylierung (5,68 μ), die Toluolsulfonierung und Methylsulfonierung (bei beiden 7,3 und 8,5 μ) und die Veresterung mit anderen Säuren. Aliphatische und aromatische Säurereste sind ebenso im Spektrum unterscheidbar, wie man Doppelbindungen in Seitenketten nachweisen kann. Verätherung der Cellulose äußert sich ebenfalls durch Auftreten von neuen Absorptionsbanden, die Carboxyalkylierung z. B. durch solche zwischen 6,0 und 6,4 μ.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 998—1005 (1957). Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La. (USA). F. Neumann

Zur Halbmikrobestimmung von Cellulose und Pentosanen im Holzstoff haben L. N. Možeiko und V. R. Jaunzems[1] die Makroverfahren für Cellulose nach Kürschner, für Pentosane nach Tollens modifiziert. Die Apparatur besteht aus 50 ml-Destillationskölbchen mit Filterstäbchen mit Asbestfilter, Kühler und Schutzdeckel. Sie wird vor der Bestimmung mit einem Gemisch aus 8 ml Äthylalkohol und 8 ml konz. Salpetersäure 15 min ausgekocht. Dann wird das Filterstäbchen gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen. *Zur Cellulosebestimmung* werden 0,1 g der Prüfsubstanz, 8 ml Alkohol und 2 ml konz. Salpetersäure eingefüllt und das Kölbchen auf dem Luftbad bei 90° C 1 Std erhitzt. Sodann wird durch das Filterstäbchen abgesaugt, das Sieden mit dem Alkohol-Salpetersäuregemisch noch 2mal wiederholt; die Rohcellulose wird 30 min mit 20 ml dest. Wasser gekocht, abgesaugt, zur Neutralität gewaschen, bei 105° C über P_2O_5 im Vakuum getrocknet und gewogen. Die Wägung ergibt Rohcellulose mit Hemicellulosebeimengungen. — *Zur Bestimmung der Pentosane* wird das Filterstäbchen (Asbest + Cellulose) in dem Kölbchen mit 5 g NaCl und 10 ml 13%iger Salzsäure auf dem Luftbad erhitzt. Man destilliert mit der Geschwindigkeit 1 ml/min. Nach je 3 ml Destillat werden 3 ml 13%iger Salzsäure nachgefüllt. Insgesamt werden 90 ml Destillat gewonnen. — Zur Bestimmung des *Furfurols* werden 25 ml Destillat mit 75 ml Wasser verdünnt, 2 ml Ammoniummolybdat (25 g/l) und 5 ml 0,05n Bromid-Bromatlösung (10 g KBr + 1,392 g $KBrO_3$ im Liter) zugesetzt. Nach 4 min fügt man 5 ml 10%ige KJ-Lösung zu, nach weiteren 5 min wird mit 0,05n $Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert. Das Verfahren gibt gut reproduzierbare Resultate, die mit den Ergebnissen der Makrobestimmungen nach Kürschner sowie Tollens befriedigend übereinstimmen.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 259—261 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Akad. Wiss. LettSSR und Univ. Riga (Lettland). A. v. Wilpert

Die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung nach Devarda in Nitrocellulosen wird von Y. Lacroix und N. Bugat[1] statistisch überprüft. Unterlagen für die statistische Überprüfung sind die Mittelwerte und Standardabweichungen aus fünf Bestimmungen je Woche und daraus die Mittelwerte und Standardabweichung eines halben Jahres. In gleicher Weise werden die Titerlösungen statistisch kontrolliert. Die so erhaltenen Werte über 6 Monate sind in 3 Abbildungen dargestellt. Aus den Ergebnissen läßt sich ableiten, daß bei laufender Kontrolle der Stickstoffgehalt in Nitrocellulosen auf $\pm$ 0,23% genau bestimmt werden kann, das bedeutet eine Genauigkeit von $\pm$ 0,03% absolut bei einem Stickstoffgehalt von 13,5% in Schießbaumwolle. Verff. empfehlen eine derartige nebenherlaufende statistische Kontrolle für alle Routineanalysen, da mögliche systematische Fehler und Veränderungen der Probe (Stickstoffverlust von Nitrocellulosen bei längerer Lagerung) leicht erkannt werden können.

[1] Chim. analytique **39**, 180—183 (1957). Service des Poudres-France.
H. Specker

Zur Strukturanalyse von stark cyclisch gebauten gesättigten Kohlenwasserstoffpolymeren kann man nach J. C. Abrahamse, C. Boelhouwer und H. I. Waterman[1] im allgemeinen dieselben Methoden anwenden, die für Mineralölfraktionen entwickelt worden sind. Es handelt sich dabei zunächst um die sogenannte direkte Methode[2], nach der sich aus dem Wasserstoffgehalt und dem mittleren Molekulargewicht die mittlere Ringzahl je Molekül berechnen läßt. Dasselbe erreicht man mittels der von C. Boelhouwer und H. I. Waterman[3] revidierten Ringanalyse, welche die ursprüngliche Ringanalyse[4] darin verbessert, daß sie den Verzweigungsgrad mitberücksichtigt und die auf der Ermittlung der spezifischen Refraktion (aus dem Brechungsindex n_D^{20} und der Dichte D_4^{20}) und des spezifischen Parachors (aus

der Oberflächenspannung und der Dichte) beruht. Sind die synthetischen Produkte in ihrer Struktur von den natürlichen Mineralölen nicht allzu sehr verschieden, so sind auf sie auch die n-d-M-Methode[2] und ν_k-n-d-Methode[5] anwendbar.

In Fortsetzung der vorstehend referierten Arbeit untersuchen C. Boelhouwer, E. J. Mouton, P. van der Wal und H. I. Waterman[6] *Polymerisationsprodukte von Propen und n-Buten-1 auf ihre Struktur.* Infolge des hohen Verzweigungsgrades dieser Polymeren führen die ursprüngliche Ringanalyse und die n-d-M-Methode zu stark abweichenden Aussagen. Hingegen gestattet die „revidierte" Ringanalyse in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elementaranalyse eine vernünftige Abschätzung der mittleren Ringzahl im Molekül und eine angenäherte Bestimmung des Verzweigungsgrades.

[1] Brennstoff-Chem. **38**, 183—186 (1957). Techn. Hogeschool, Delft (Holland). — [2] van Nees, K. und H. A. van Westen: ‚Aspects of the Constitution of Mineral Oils. Amsterdam 1951, S. 251. — [3] Fuel (im Druck). — [4] Vlugter, J. C., H. I. Waterman und H. A. van Westen: J. Inst. Petroleum Technologists **18**, 731 (1932); **21**, 661 (1935). — [5] Boelhouwer, C., J. van Steenis und H. I. Waterman: Fuel **33**, 60 (1954); Boelhouwer, C., und H. I. Waterman: J. Inst. Petroleum Technologists **40**, 116, 118 (1954). — [6] Brennstoff-Chem. **38**, 241—242 (1957).
F. Neumann

Zur Bestimmung von Mercaptobenzthiazol in den technischen Produkten Kaptax und Altax empfiehlt G. Blöckinger[1] die Titration mit Jodlösung in acetatgepuffertem Medium. 1 Mol Mercaptobenzthiazol (MBT) verbraucht 2 Atome Jod unter Bildung von Dibenzthiazyldisulfid. Triphenylguanidin, Harze und Dibenzthiazyldisulfid stören nicht, Störungen durch Thiocarbanilid werden durch starke Verdünnung und rasches Arbeiten eliminiert. Die Richtigkeit der Bestimmung kann durch Ermittlung des Harzgehaltes von Kaptax kontrolliert werden. — *Ausführung.* Man versetzt 0,01—0,1 g Kaptax (0,1—0,5 g Altax) mit 10 ml Äthanol je 0,01 g Kaptax (20 ml Äthanol je 0,1 g Altax), löst unter Erwärmen und kocht dann noch 1 min. Hierauf fügt man je 0,01 g Kaptax 100 ml, je 0,1 g Altax 200 ml siedend heißes Wasser zu, kühlt rasch auf Raumtemperatur, versetzt mit 10 ml 1%iger Natriumacetatlösung und 5 ml Stärkelösung (2 g Stärke in 500 ml Wasser + 5 mg HgJ_2) und titriert sofort mit 0,01n Jodlösung bis zur Blaufärbung. 1 ml 0,01n Jodlösung entspricht 0,001672 g MBT. — *Indirekte MBT-Bestimmung aus dem Harzgehalt.* Man löst 10—20 g Kaptax in 200 ml 96%igem Äthanol je 10 g Kaptax unter Erwärmen, gibt je 10 g Kaptax, 50 ml Benzol und ein Gemisch von 750 ml Wasser von 50°C und 5 ml 25%iger Ammoniaklösung zu und destilliert. Es geht zuerst ein azeotropes Gemisch bei 65°C über. Man destilliert, bis die Temperatur auf 86°C angestiegen ist (nicht höher) und sammelt die in sehr gut filtrierbarer Form abgeschiedenen Harze in einem Filter, trocknet bei 50°C oder zwischen Filterpapier und wägt. Die Resultate sind auf mindestens 0,5% genau. Der MBT-Gehalt ergibt sich als Rest auf 100%. In einem aliquoten Teil des Filtrates vom Harzniederschlag kann der MBT-Gehalt auch direkt jodometrisch erfaßt werden.

[1] Chem. Zvesti **11**, 340—346 (1957) [Slowakisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.). Pädagog. Hochsch. Bratislava (ČSR).
A. Kurtenacker

Titriermethode zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen. Auf die Beobachtung von A. Chwalla, A. Martina und F. Becke[1] gestützt, wonach sich anionaktive Farbstoffe mit kationaktiven Textilhilfsmitteln im stöchiometrischen Verhältnis verbinden, arbeiteten E. Bene und K. Géczy[2] eine Titriermethode zur quantitativen Bestimmung von Farbstoffen aus. Als Maßlösung wird für die Bestimmung eines organische Anionen enthaltenden Farbstoffs eine organische

Kationen enthaltende Lösung verwendet, welche mit dem Farbstoff einen in Wasser unlöslichen, in entsprechend gewähltem organischem Lösungsmittel löslichen Niederschlag bildet. Als kationaktive Maßlösung wird Cetylpyridiniumbromid, als Lösungsmittel Chloroform verwendet. Die Bestimmung wird in einem Schüttelcylinder ausgeführt, welcher die wäßrige Lösung des Farbstoffs und Chloroform enthält. Die durch Zugabe der Maßlösung gebildete Verbindung geht beim Schütteln in Chloroform über, den Endpunkt zeigt die Entfärbung der wäßrigen Lösung an. Zu Beginn der Titration und in der Nähe des Endpunktes erfolgt die Entmischung rasch. Das Verfahren wurde an verschiedenen Farbstoffen, wie Echtlichtgelb G, Metanilgelb, Alizarinazurol usw. erprobt und erwies sich als sehr genau. Es hat gegenüber dem colorimetrischen Verfahren den Vorteil, Absolutwerte und nicht nur Vergleichswerte zu liefern. Den Farbstoffen oft zugemischte Salze (NaCl, Na_2CO_3 usw.) sind in verdünnten Lösungen ohne Einfluß.

[1] Melliand Textilber. **17**, 583 (1936). — [2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **11**, 49—56 (1957). Unternehmen f. Textilfarbstoff-versorgung, Budapest. J. Plank

Zur Reinheitsprüfung von sauren Triphenylmethanfarbstoffen eignet sich nach J. Dobáš[1] die Papierchromatographie. Man chromatographiert auf Whatmanpapier Nr. 4 mit der organischen Phase des Gemisches von Butanol-Pyridin-Wasser (3 : 1 :3). [Die organische Phase (S_1) hat etwa die Zusammensetzung 51% Butanol, 19,5% Pyridin und 29,5% Wasser). Die wäßrige Phase (S_2) des Gemisches (Zusammensetzung 88,5% Wasser, 4,5% Pyridin und 7% Butanol) trennt die Isomeren und Homologen weniger gut.—*Ausführung.* Für die Chromatographie mit S_1 äquilibriert man das Papier in der Kammer 10—15 Std mit Dämpfen der wäßrigen Phase; bei Verwendung von S_2 als Laufmittel bringt man das Papier in Wasserdampfatmosphäre. Die Farbstoffe werden als 0,25%ige wäßrige Lösungen in der Menge von 5—8 μg auf das Papier gebracht. Die Papierchromatographie erfolgt absteigend bei 18—20°C. — Folgende *R_f-Werte* sind gefunden worden (erste Zahl S_1 als Laufmittel, zweite Zahl S_2 als Laufmittel). *Brillantsäuregrün 6 B 0,36*; *0,57*; *Chlorgrün (Zwischenprodukt für Brillantblau 6 B) 0,49*; *0,64*; *Säureviolett 5 BN 0,37*; *0,59*; *Säureviolett 5 B 0,51*; *0,65*; *Säureblau V 0,25*; *0,49*; *Säureblau A 0,54*; *0,68*; *Lichtgrün SF 0,04*; *0,14*; *Echtsäureviolett 10 B 0,29*; *0,34*; *Brillantindocyanin 6 B 0,76*; *0,76* und *Echtsäureviolett ARR 0,91*; *0,89*.

[1] Chem. Listy **51**, 1202—1203 (1957) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 146—148 (1958). Forsch.-Inst. org. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). O. Pollak von Emhofen

Die Säurezahl des aus Malerfarben extrahierten Leinöls wird nach der üblichen Methode fehlerhaft gefunden, weil Veränderungen bei der Extraktion eintreten (Oxydation, Crackung, Polymerisation) und außerdem anwesende Metallseifen mindestens teilweise gespalten und miterfaßt werden. L. J. David[1] vermeidet dies durch vorsichtigere Extraktion und Anwendung der Methode von E. W. Diener und S. Wertan[2] zur Säurezahlbestimmung. — *Ausführung. Extraktion.* 200 ml Farbe verdünnt man mit dem 4fachen Volumen Äther und zentrifugiert das Ungelöste (Pigmente und die Hauptmenge der Metallseifen) ab. Den Äther destilliert man unter Durchleiten von inertem Gas (CO_2) bei 50—60°C ab (~ 2 Std), verjagt (~ 25 min) das aus der Farbe stammende hochsiedende Lösungsmittel im Vakuum bei 1—2 mm Hg unter Steigerung der Temperatur auf 150°C und kühlt unter Aufrechterhaltung des Vakuums unter fließendem Wasser ab. — *Bestimmung der Säurezahl.* Man löst 3—5 g Destillationsrückstand in einer neutral reagierenden Mischung von Äthanol und Benzol (3 : 1), fügt 10—25 ml (genau gemessen) 0,1n alkoholische Oxalsäurelösung hinzu, kocht 1 Std unter Rückfluß zur Spaltung noch

vorhandener Metallseifenreste und titriert in der Hitze mit 0,1 n alkoholischer Kalilauge gegen Phenolphthalein zurück (Rosafärbung muß 20 sec bestehen bleiben). Nebenher ist ein Blindversuch (Rückflußkochung von Oxalsäure und Lösungsmittel sowie Titration) auszuführen.

[1] Chim. analytique **39**, 224—225 (1957). Lab. S. N. C. F. (Frankreich). — [2] Proc. An. A. S. T. M. **2**, 924 (1930). F. Neumann

Zur gravimetrischen Bestimmung der Medulla in Wolle bauen D. A. Ross und J. B. Speakman[1] die übrige Wollsubstanz mit Peressigsäure ab und entfernen sie danach größtenteils mit Ammoniak. Hierbei löst sich auch medullafreie Wolle nur bis auf einen Rest von wenigstens 10%, aber die Differenz (= Medulla) der Rückstandsgewichte zwischen medullafreien und medullahaltigen Wollen wird bei Einhaltung gleicher Reaktionsbedingungen gut reproduzierbar gefunden, und die Behandlungsdauer ist mit 48 Std noch verhältnismäßig kurz. Die besonders aggressiven Reagentien 4 n Natronlauge und 5%ige Natriumsulfidlösung sind zur quantitativen Bestimmung weniger geeignet, weil sie die Medulla selbst merklich angreifen. Die Ergebnisse der Peressigsäuremethode stimmen in großen Zügen mit denen der verbreiteten photoelektrischen Schnellmethode[2] überein, wonach das Streulicht gemessen wird, welches die Lufteinschlüsse der Medulla hervorrufen, wenn die Wolle in Benzol suspendiert und mit parallelen Lichtstrahlen durchleuchtet wird. Zur Isolierung der Medulla zum Zwecke der chemischen Untersuchung benutzt man besser andere Methoden, z. B. die Behandlung mit Natronlauge (0,75 n, 120 Std oder 4 n, 9 Std bei 25°C), mit Natriumsulfidlösung (1%ig über 240 Std oder 5%ig 36 Std bei 25°C) oder mit Thioglykolsäure (1 m in Phenolhydrat; mindestens 240 Std bei 60°C). — *Arbeitsweise.* Die Wolle wird im Soxhletapparat je 24 Std mit Äther und mit Alkohol extrahiert, 24 Std in fließendem Wasser gewaschen und an der Luft (23°C, 65% rel. Feuchtigkeit) getrocknet. 0,3 g Einwaage (daneben Feuchtigkeitsbestimmung durch Trocknen im Vakuum über P_2O_5) läßt man mit 30 ml Peressigsäurelösung (1,6 g/100 ml; H_2O_2-Gehalt höchstens 0,12%) 48 Std bei 25°C stehen, saugt die Wolle auf einem Glassintertiegel ab, wäscht sie mit 500 ml Wasser, läßt sie 24 Std bei 25°C in 1 n-Ammoniak stehen, saugt den Rückstand ab, wäscht ihn mit 200 ml Wasser und trocknet ihn bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz. Die zur Medullabestimmung vorgesehenen Wollproben darf man nicht vorher bei höherer Temperatur (etwa 130°C und darüber) trocknen, weil dabei durch Querverbindungen unlösliche Anteile gebildet werden.

[1] Textile Res. J. **27**, 345—351 (1957). Univ. Leeds (England). — [2] McMahon, P. R.: J. Textile Inst. **28**, T 349 (1937). F. Neumann

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Die Analyse von technischem „Chlorbenside" (p-Chlorbenzyl-p-chlorphenylsulfid) und „Fluorbenside" (p-Chlorbenzyl-p-fluorphenylsulfid)* wird von D. J. Higgons und W. H. Stephenson[1] bearbeitet. Beide Stoffe sind *Acaricide* und werden durch Umsetzung von p-Chlorbenzylchlorid mit p-Chlor- bzw. p-Fluorthiophenol hergestellt. Sie enthalten als Verunreinigungen bis zu 5% o-Chlorbenzyl-p-chlorphenylsulfid, bis zu 2% p-Chlorbenzaldehyd und bis zu 1% Bis-p-chlorphenyldisulfid. Zur Bestimmung der wirksamen Hauptbestandteile werden die Proben mit Wasserstoffperoxyd oxydiert. Die erhaltenen isomeren Sulfone werden gewogen. Der Gehalt an den p-p-Isomeren wird einer Schmelzpunktkurve entnommen. Anwesender p-Chlorbenzaldehyd geht bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxyd in die entsprechende Säure über, die mit Alkali entfernt wird. — *Ausführung.* 0,5 g der technischen Probe werden in 10 ml Eisessig bei 100°C gelöst. Man fügt 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd (Perhydrol) hinzu und

hält das Gemisch 30 min bei 100°C, gegen Ende der Zeit gibt man weitere 2 ml Wasserstoffperoxyd zu und erhitzt nochmals 30 min auf 100°C. Dann wird die Reaktionslösung, die jetzt die entsprechenden Sulfone enthält, abgekühlt, mit 25 ml Wasser verdünnt und vorsichtig mit 40%iger Natronlauge alkalisch gemacht. Man verdünnt weiter mit Wasser bis auf ~ 100 ml und läßt über Nacht stehen. Dann wird der Niederschlag im Filtertiegel abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, bei 105°C getrocknet und gewogen. Man rechnet von den Sulfonen auf die Sulfide zurück. Die Schmelzpunktskurve wird mit Hilfe der reinen Sulfone aufgestellt. — Der Gehalt an isomeren Sulfiden kann außer über die Sulfone auch direkt bromometrisch in Eisessig, unter Rücktitration mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung, bestimmt werden. — Zur Bestimmung von etwa vorhandenem *Bis-p-chlorphenyldisulfid* wird dieses zum Thiol reduziert, das man mit Jodlösung titriert. *Ausführung.* Man gibt zu 1 g „Chlorbenside" 25 ml 0,2 n äthanolische Schwefelsäure, 5 ml Eisessig und 5 g frisch bereitetes Zinkamalgam (s. unten), erhitzt 1 Std auf 70°C, kühlt ab, bis die Hauptmenge an Chlorbenside auskristallisiert ist, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit 90%igem Äthanol nach. Filtrat und Waschflüssigkeit werden mit 0,05 n Jodlösung bis zur blaßgelben Färbung titriert. — Zur Herstellung von Zinkamalgam übergießt man 100 g Zinkspäne mit 20%iger Salzsäure, entfernt die Säure nach 1 min langer Einwirkung durch Abgießen und Nachwaschen mit Wasser und verrührt die feuchten Späne 1 min mit 27 mg fein gepulvertem Quecksilber(II)-chlorid. Dann wäscht man gut mit Wasser, zum Schluß mit Alkohol und Äther.

[1] Analyst **82**, 435—442 (1957). Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham (England).

EVA NEUHAUS

Das Nervengift Sarin (Isopropyl-methyl-phosphonofluoridat) kann nach J. EPSTEIN, M. DEMEK und V. C. WOLFF jr.[1] in wäßrigen Lösungen sehr geringer Konzentration (0,1—0,5 ppm) durch eine enzymatische Methode bestimmt werden. Als Substrat wird 2-Azobenzol-1-naphthylacetat benutzt, das durch Esterasen des Pferdeserums unter Bildung von tiefrotem 2-Azobenzol-1-naphthol hydrolysiert wird. Die Esterase hemmende Wirkung des Sarins kann somit in gewöhnlichen Colorimetern gemessen werden. — *Verfahren. Standard-Esteraselösung.* Normales Pferdeserum (Pittman-Moore Co, Indianapolis) wird mit 1%iger wäßriger Lösung von reinem Blutalbumin (Fisher Scientific Co, Kat.-Nr. A-386) soweit verdünnt, daß sich geeignete Aktivitäten ergeben. Es kann nur bis zu 3 Std bei Raumtemperatur aufbewahrt werden. *Standard Substratlösung.* 6×10^{-4} m Lösung von 2-Azobenzol-1-naphthylacetat (Fp 120°C) in Aceton. *Pufferlösung.* 0,025 m Lösung von Kaliumdihydrogenphosphat, die durch Zusatz von 1,0 n Natriumhydroxydlösung auf p_H 7,4—7,8 gebracht wird. — In 6 Colorimeterröhren werden 0, 1, 2, 3, 4 und 5 ml wäßriger Sarinlösung (etwa 0,05 mg-%ig) mit dest. Wasser auf jeweils 5 ml aufgefüllt. Man gibt 0,1 ml Standard-Esteraselösung und dann so schnell wie möglich 0,1 ml Pufferlösung dazu, mischt gut, stellt für genau 30 min in ein Wasserbad von 25°C, fügt dann 0,5 ml Standard-Substratlösung hinzu und nach weiteren genau 10 min im Wasserbad 0,3 ml einer Mischung von 1 Teil 0,5 n Salzsäure und 2 Teilen Aceton. Die Farbintensitäten werden gemessen und gegen die Sarinkonzentrationen als Eichkurve aufgetragen. — Die zu bestimmenden Lösungen werden ebenso behandelt.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1050—1053 (1957). Chem. Warfare Labs., Md. (USA).

W. FISCHER

o-Phenylphenol, das als Fungicid zunehmend Verwendung findet, wird von D. HARVEY und G. E. PENKETH[1] nach 3 Methoden, im UV-spektrophotometrisch, colorimetrisch und fluorimetrisch bestimmt. Die zu bestimmende Lösung soll 5 bis 25 µg o-Phenylphenol/ml enthalten. Vom sogenannten „*Desinfektionssalz*", das aus

Kochsalz und dem Fungicid besteht, wird 1g in 50 ml Wasser + 10 ml 1n Natronlauge gelöst, die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Bei anderen Desinfektionsmitteln werden 5 g in spektroskopisch reinem Cyclohexan gelöst und auf 100 ml verdünnt. Wäßrige Proben werden angesäuert und 5 mal mit je 10 ml Cyclohexan ausgeschüttelt. Wenn eine Analyse der Cyclohexanlösung im UV-Licht infolge Anwesenheit von Begleitstoffen nicht möglich ist, wird das o-Phenylphenol mit Natronlauge herausgezogen und dann bestimmt. — *Citrusfrüchte* werden entweder durch Wasserdampfdestillation und Extraktion des Destillates mit Cyclohexan oder durch direktes Auslaugen mit Cyclohexan aufgearbeitet. — Die beste Methode zur Aufarbeitung von *Bauholz* ist die Wasserdampfdestillation. 1—5 g Holz werden mit 100 ml Wasser und 2 ml Eisessig versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Es werden wieder 2 mal je 500 ml Destillat aufgefangen und getrennt analysiert. Nur die colorimetrische Methode führt hier zu richtigen Werten. — Bei *Papier* und *Zeltplanen* wird 1 g zerkleinerte Probe mit 100 ml 0,1n Natronlauge 1 Std unter Rückfluß gekocht. Das Gemisch wird abgekühlt, filtriert und das Filtrat analysiert. — *Bestimmungsmethoden.* Zur quantitativen Bestimmung der Cyclohexanlösungen im *UV* dient das Maximum bei 284 mμ. In 1n Natronlauge verschiebt sich das Maximum auf 315 mμ. — Die *Fluorescenzmethode* beruht auf der blauvioletten Fluorescenz einer Lösung von o-Phenylphenol in alkohol. Natronlauge beim Bestrahlen mit UV-Licht. Mit einer Standardlösung von o-Phenylphenol in 95% igem Äthanol (10 μg/ml) stellt man sich unter Zusatz der entsprechenden Menge Natronlauge eine Verdünnungsreihe von 10—100 μg/10 ml her, mit deren Hilfe der Gehalt der Probe an o-Phenylphenol durch Vergleich ermittelt wird. Für die *colorimetrische Bestimmung* wird o-Phenylphenol mit „Brentamine fast red GG" (I. C. I. Ltd., einer stabilisierten Diazoverbindung) umgesetzt, wobei eine kirschrote Färbung mit einem Absorptionsmaximum bei 494 mμ entsteht, die nach Zusatz von Akaziengummi 24 Std stabil bleibt. Die Probe wird bis zum p_H 7—9 neutralisiert und soweit verdünnt, daß 1 ml 1—10 μg o-Phenylphenol enthält. 10 ml dieser Lösung werden mit 1 ml einer 1% igen wäßrigen Lösung von Akaziengummi, 1 ml 50% iger Natriumacetatlösung und 1 ml einer frisch bereiteten, 0,5% igen wäßrigen Lösung von „Brentamine fast red GG" versetzt. Nach 1 min werden 2 ml 20% ige Sodalösung zugefügt. Die Färbung wird mit Standardproben verglichen oder ihre Absorption bei 494 mμ gegen eine Blindprobe aus allen Reagentien gemessen. — Im Wesentlichen werden die UV- und die colorimetrische Methode angewandt. Im UV lassen sich noch 1—2 μg/ml nachweisen. Die colorimetrische Methode ist zwar weniger spezifisch, doch wenn störende Begleitstoffe fehlen, ist sie ebenso empfindlich. Ihre Genauigkeit beträgt $\pm$ 5%. Nach der Fluorescenzmethode lassen sich noch 0,5 μg o-Phenylphenol/ml spezifisch nachweisen. Doch wird die Fluorescenz sehr leicht beeinflußt, so daß sie vorwiegend zum qualitativen Nachweis dient.

[1] Analyst **82**, 498—503 (1957). Imp. Chem. Ind. Ltd., Billingham, Co. Durham (England). EVA NEUHAUS

Zur Bestimmung von Kobaltzusätzen in Mineralgemischen für die Tierernährung haben W. A. C. CAMPEN und H. DUMOULIN[1] das früher[2] beschriebene Verfahren dadurch vereinfacht, daß die zu untersuchende feste Probe unmittelbar mit Thiocyanatlösung behandelt wird, wobei die leicht löslichen Kobaltsalze (meist Sulfat oder Acetat) in Lösung gehen und photometrisch bestimmt werden können. Unlösliche Zusatzstoffe, wie Kreide, Dicalciumphosphat u. dgl., stören nicht. Organische Stoffe, die beim Extrahieren gefärbte Lösungen geben, stören. Störende Schwermetalle (Cu, Fe, Mn) werden durch passenden Komplexbildner maskiert. 0,004% Co können noch sicher erfaßt werden. Die Bestimmung dauert nicht länger als 15 min. — *Arbeitsvorschrift.* In einen Scheidetrichter gibt man 45 ml Ammo-

niumthiocyanatlösung (600 g auf 1000 ml), 0,5—10 g (meist 2 g) des gut gemischten, auf eine Korngröße von weniger als 0,17 mm zerkleinerten Analysenmaterials, 40 ml Amylalkohol-Äthergemisch (650 ml Äther + 350 ml Amylalkohol) sowie 5 ml Ammoniumacetatlösung[2]. Man schüttelt kräftig um und läßt die wäßrige Schicht ab. Dann schüttelt man nochmal mit 5 ml Ammoniumacetatlösung, gibt 1 Tropfen Ammoniumcitratlösung[2] zu, schüttelt nochmals um und wiederholt die Zugabe, bis die rote Farbe der oberen Schicht verschwunden ist. Bei Anwesenheit von Co ist dann die Schicht blau gefärbt. Man trennt von der wäßrigen Schicht ab, filtriert den Extrakt in einen 50-ml-Meßkolben und wäscht das Filter mit wenig Äther-Amylalkohol, füllt mit der gleichen Mischung auf und mißt die Extinktion bei 620 mμ.

[1] Chem. Weekbl. **1957**, 398—400. Rijkslandbouwproefstation Maastricht (Holl.). — [2] Campen, W. A. C., und H. Geerling: Chem. Weekbl. **1952**, 193; vgl. diese Z. **138**, 208 (1953). L. Acker

Die mikrochemische Bestimmung von Nicotin in Tabak führen G. Gorbach und H. Kögler[1] nach folgendem Verfahren durch. *Probenahme.* Man schrotet 15—20, erforderlichenfalls bei 50° C getrocknete Tabakblätter zu einem groben Pulver und ermittelt die Gewichtsdifferenz zwischen lufttrockenem und bei 50° C getrocknetem Material. Nun mahlt man ein nach der Teilkreismethode entnommenes Viertel der geschroteten Blätter in einer Porzellankugelmühle 1—2 Std lang bis zur Staubfeinheit. *Durchführung.* Man wägt etwa 10 mg des Pulvers in ein Destillationskölbchen, läßt die Probe nach Zusatz von 400 μl 20%iger Kaliumcarbonatlösung und 200 μl 25%iger Natriumchloridlösung 10 min lang stehen und destilliert dann in einer Gorbachschen Mikrodestillierapparatur unter Durchleiten von Luft aus einem Kippschen Apparat, wobei man zweckmäßig einen Mikrobrenner als Heizquelle verwendet, da das Destillationsgut häufig zur Schaumbildung neigt. Das innerhalb einiger Minuten übergehende Destillat titriert man nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrotlösung aus einer Mikrobürette nach Gorbach mit genau eingestellter 0,1 n Salzsäure auf Orange. Nun fügt man aus einer Preglschen Auswaschpipette 200 μl 1%ige Pikrinsäurelösung zu, wäscht die Pipette 2—3 mal mit je 2 Tropfen ausgekochtem destilliertem Wasser nach, stellt das Reaktionsgemisch 2—3 Std in den Eisschrank, zentrifugiert und filtriert mittels eines Papierfilterscheibchens und einer Filtrierglocke[2] in einen Schliffspitzbecher ab. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit einem Tropfen Wasser entfernt man das Filtrierpapierscheibchen und wäscht das Capillarsystem aus, bis das Waschwasser farblos ist. Nun setzt man den vereinigten Filtraten etwas feinstgepulvertes Kaliumjodat-Kaliumjodidgemisch zu, läßt gut verschlossen 10 min lang stehen und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Bei Aufhellung der Farbe gegen Ende der Titration setzt man 2 Tropfen Stärkelösung (im Original versehentlich: Jodlösung; der Ref.) zu und titriert bis zum Umschlag nach Gelb zu Ende (Verbrauch an 0,1 n Thiosulfat = b). Auf analoge Weise führt man einen Blindversuch mit 200 μl Pikrinsäurelösung durch (Verbrauch an 0,1 n Thiosulfat = a). Der Nicotingehalt der Tabakprobe errechnet sich aus der Formel: % Nicotin = $(a—b) \cdot 0{,}0162 \cdot 100/$ auf Trockensubstanz berechnete Einwaage. Der mittlere Fehler beträgt $\pm$ 0,12%.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 572—576. Techn. Hochsch. Graz. — [2] G. Gorbach: Mikrochem. Praktikum, Heidelberg: Springer-Verlag. K. Söllner

Über die papierchromatographische Untersuchung der Polyphenole im Tabak berichtet M. K. Mikhailov[1]. Man kann die Tabak-Polyphenole 2 Gruppen zuordnen, nämlich Flavonoiden und cumarinähnlichen Verbindungen. Zur Durch-

führung der zweidimensionalen Papierchromatographie wird die durch Extraktion von 5 g Tabak mit 95%igem Alkohol und Einengen im Vakuum auf 5—6 ml erhaltene Lösung auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen. Als erstes Lösungsmittel wird Wasser, als zweites n-Butanol-Essigsäure-Wasser (1:1:2,2) verwendet. Das zweidimensionale Chromatogramm zeigt nach dem Besprühen mit 1%iger alkoholischer Aluminiumchloridlösung braungelb oder grünlichgelb fluorescierende Flecken, weitere grüngelb fluorescierende Flecken treten erst beim Bedampfen mit Ammoniak auf. Die ersten Flecken entsprechen den Flavonoidderivaten, die letzten den cumarinähnlichen Verbindungen. Mit anderen Reagentien (0,5 g Citronensäure + 0,5 g Borsäure in 20 ml Methanol, methanolische Lösung von Magnesiumacetat, 10%ige Antimontrichloridlösung in Methyläthylketon) konnten die ersten Flecken als Flavonole, darunter Rutin und Isoquercitrin, identifiziert werden, 3 andere Flecken stammen von wasserlöslichen Glykosiden. Um deren Aglykone zu erfassen, wird der Polyphenolextrakt 2 Std mit 5%iger Salzsäure hydrolysiert und der Trockenrückstand der Lösung in Methanol gelöst und chromatographiert. So kann Quercetin identifiziert werden, dessen Absorptionskurve bei 265 und 390 mμ Maxima zeigt. Drei andere Flecken stammen von Flavonolaglykonen. — Die Kenntnis der Polyphenole ist für die kommerzielle Bewertung der Tabake nützlich.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **10**, 421—425 (1957). Univ. Stalin, Varna (Bulg.). J. Plank

---

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

In die systematischen Untersuchungen zur elektrophoretischen Analyse von Drogen und Chemikalien[1] haben Y. Kinoshita, S. Moriyama und T. Shimizu[2] in der früher beschriebenen Versuchsanordnung auch *Sulfonamide* und *Anilide* einbezogen, und dabei ermittelt, daß die Wanderweiten der Sulfonamide im p_H-Bereich 2—10 bei p_H 7, die der Anilide in Pufferlösung vom p_H-Wert 2 die günstigsten Unterschiede aufweisen. Elektrolysiert wird stets 60 min bei 15° C mit 1 Milliamp./cm (entspr. 400 V), identifiziert wird durch Besprühen des lufttrockenen Pherogramms mit einer Lösung von 3 g p-Dimethylaminobenzaldehyd und 7 g konz. Schwefelsäure in 100 ml Wasser. Sulfonamide erscheinen als orange, Anilide als gelb gefärbte Flecken. Die Nachweisgrenzen liegen bei 0,2 μg.

[1] Kinoshita, Y., u. S. Moriyama: J. pharmac. Soc. Japan **75**, 795 (1955); vgl. diese Z. **151**, 201 (1956). — [2] Japan Analyst **6**, 219—224 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Nagoya (Japan). K. Cruse

Das Prinzip der Dead stop-Methode und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der pharmazeutischen Analyse hat G. Dušinský[1] in einer Übersicht zusammengestellt. An der ausführlichen Beschreibung des Prinzips wird hervorgehoben, daß der Ursprung der Methode auf Arbeiten von E. Salomon[2] zurückzuführen ist; es werden optimale Werte der vorzulegenden Spannungen angegeben. Im Rahmen einer ausführlichen Arbeitsvorschrift wird auch auf das in Abb. 1 wiedergegebene Mikrogefäß nach G. B. Levy und Mitarb.[3] in den Abmessungen 50×16 mm hingewiesen, in dem mit Injektionsspritzen als Mikrobüretten gearbeitet wird und das mit einer Gummikappe verschlossen ist. Als optimale Arbeitsspannungen werden angegeben: 50—150 mV für jodometrische, 100—200 mV für cerimetrische, bromato- und bromometrische Titrationen, 200—300 mV für die Permanganometrie, 350—450 mV für Diazotierungstitrationen und 350—400 mV für Titrationen in alkalischer Lösung mit Hexacyanoferrat(III). — Als Beispiele der Anwendungen

in der Pharmazie werden behandelt: Die *Arsen- bzw. Antimonbestimmung in Fowlerscher Lösung* bzw. *in Brechweinstein*, die *Jodidbestimmung in Jodtinktur*, die *Bestimmung von Eisen in gefärbten Lösungen*, des *Wassergehalts in Penicillinnatrium-Präparaten*, von *Formaldehyd in Formalinseife*, von *Ascorbinsäure*, von *Sulfonamiden* und anderen *Verbindungen mit diazotierungsfähiger Aminogruppe*, von *Adrenalin* und von *Diparcol*.

[1] Pharmazie **12**, 309—315 (1957). Staatl. Inst. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR). — [2] Z. physik. Chem. **24**, 55 (1897); **25**, 366 (1898); Z. Elektrochem. **4**, 71 (1897). — [3] Levy, G. B., J. J. Murtaugh und M. Rosenblatt: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 193 (1945). K. Cruse

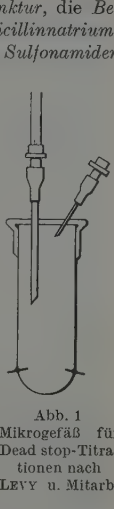

Abb. 1
Mikrogefäß für Dead stop-Titrationen nach Levy u. Mitarb.

Polarometrische Titrationen von organischen Basen mit Lösungen komplexer Metallverbindungen. V. Schillerová und J. Zýka[1] prüften in Fortführung früherer Versuche mit Quecksilberkomplexen[2] die Anwendbarkeit von Lösungen der *Komplexverbindungen von Cadmium, Wismut und Antimon* als Maßflüssigkeiten zur Titration von Alkaloiden und anderen Basen. Als gut geeignet erwiesen sich 0,1 m Lösungen von Jodo-, Bromo- und Rhodanocadmiat sowie 0,1 m Lösungen von Jodo- und Bromowismutat. Die Antimonverbindungen gaben keine befriedigenden Resultate. Es wurde in verschiedenen Trägerelektrolyten gearbeitet, nämlich in 0,1 m Kaliumnitrat-, 0,1 m Schwefelsäure-, 0,1 m Kaliumjodidlösung. Bei Anwendung der Quecksilbertropfelektrode und der gesätt. Kalomelelektrode betrugen die angelegten Spannungen 1,1 V bei den Cadmium- und — 0,6 bis — 0,7 V bei den Wismutkomplexen. Die Titrationskurven zeigen die typische ⌐-Form, weil nur die Metallkomplexe, nicht aber ihre Alkaloidverbindungen polarographisch wirksam sind. Die Maßflüssigkeit muß einen genügenden Überschuß der komplexbildenden Komponente (Jodid, Bromid, Rhodanid) enthalten, und es müssen bestimmte pH-Bereiche eingehalten werden, die nicht für alle organische Basen gleich sind. Die Versuche wurden unter anderem mit *Cinchonin, Nacortinchlorid, Strychninnitrat, Äthylmorphinhydrochlorid, Papaverinchlorid* und *Pilocarpinhydrochlorid* ausgeführt.

[1] Československ. Farmac. **6**, 93—98 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., russ. u. engl. Zus.fass.). Univ. Prag (ČSR). — [2] Čiháková, M., und J. Zýka, Československ. Farmac. **5**, 572 (1956); vgl. diese Z. **157**, 229 (1957). Z. Stejskal

Über den Nachweis wasserlöslicher jodhaltiger Kontrastmittel mit Hilfe der Papierchromatographie berichtet N. Koike[1]. Die Untersuchungen erstrecken sich auf folgende Verbindungen (als Salze): *3,5-Dijod-4-pyridon-N-essigsäure (Pyraceton), 3-Acetylamino-2,4,6-trijodbenzoesäure (Urokolin), 3,5-Diacetylamino-2,4,6-trijodbenzoesäure (Urografin)* und *N,N'-Adipin-di-(3-amino-2,4,6-trijodbenzoesäure) (Biligrafin)*. Zu ihrem Nachweis werden R_f-Wertbestimmungen auf Toyo-Filterpapier Nr. 50 durchgeführt. Man entwickelt aufsteigend unter Verwendung von Ameisensäure - n-Butanol - Wasser (1 : 4 : 1) (Laufzeit 5—6 Std) bzw. absteigend mit Eisessig - n-Butanol - Wasser (1 : 4 : 1) (Laufzeit 5—8 Std) als beweglicher Phase. Die erhaltenen Flecke werden mit 0,1%iger alkoholischer Bromphenolblaulösung sichtbar gemacht oder röntgenologisch nachgewiesen. Nachstehend sind die R_f-Werte der einzelnen Verbindungen genannt (die Werte in Klammern beziehen sich auf die absteigende Chromatographie): *Pyraceton* 0,71 (0,60); *Urokolin* 0,49 (0,65); *Urografin* 0,43 (0,30) und *Biligrafin* 0,80 (0,59).

[1] J. Osaka City Med. Center **5**, 597—601 (1956) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Univ. Osaka (Japan). K. Machner

Zum qualitativen Nachweis von Barbitalen mit Hilfe der Papierchromatographie gibt P. Relyveld[1] ein einfaches Verfahren an. — *Arbeitsweise.* Man löst etwa 20 mg der Probe in 2 ml Chloroform (bei Gegenwart von Heptobarbital wird keine klare Lösung erhalten). Einige Mikroliter dieser Lösung werden auf die Startlinie eines Filterpapierstreifens (Whatman Nr. 1) aufgetragen und unter Verwendung von Chloroform-Ammoniak (2 : 1) als beweglicher Phase absteigend entwickelt (Laufzeit etwa $3^1/_2$ Std). Gleichzeitig wird eine zweite Trennung auf gepuffertem Filterpapier (p_H 8) unter Verwendung von Citronensäure-Phosphatpuffer als stationärer und Chloroform als beweglicher Phase durchgeführt. Auch hier wird absteigend entwickelt. Die Chromatogramme werden mit Natronlauge besprüht und anschließend im UV-Licht beobachtet. Es wird empfohlen, einen Kontaktabzug herzustellen. Kontrollchromatogramme werden angefertigt. Nachstehend sind die R_f-Werte der einzelnen Verbindungen genannt: *Heptobarbital* 0,01 (0,58); *Barbital* 0,03 (0,67); *Phenobarbital* 0,05 (0,79); *Allobarbital* 0,06 (0,81); *Aprobarbital* 0,14 (0,84); *Cyclobarbital* 0,15 (∼ 0,9); *Butobarbital* 0,26 (∼ 0,9); *Pentobarbital* 0,64 (∼ 0,9); *Pentothiobarbital* 0,77 (∼ 0,9); *Methylphenobarbital* 0,82 (∼0,9) und *Hexobarbital* 0,84 (∼ 0,9). Aprobarbital und Cyclobarbital sowie Pentothiobarbital, Methylphenobarbital und Hexobarbital lsssen sich mit Hilfe ihrer R_f-Werte nicht eindeutig bestimmen. Aprobarbital reagiert jedoch mit Kaliumpermanganat sofort (Cyclobarbital erst nach einigen Minuten) unter Bildung einer gelben Farbverbindung, während Cyclobarbital auf der Startlinie einen runden Fleck hinterläßt, der im UV-Licht als fluorescierender Kreis wahrgenommen wird. Pentothiobarbital ist im UV-Licht auf dem Chromatogramm als dunklerer Fleck zu identifizieren und Hexobarbital kann (im Gegensatz zu Methylphenobarbital) auf Grund seiner reduzierenden Eigenschaften mit Kaliumpermanganat zur Reaktion gebracht werden.

[1] Pharmac. Weekbl. **92**, 621—629 (1957) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Rijksuniv. Utrecht (Niederlande). K. Machner

Über die jodchlorometrische Bestimmung von Barbitursäurederivaten berichtet L. I. Rapaport[1]. Die Titrationen erfolgen mit einer salzsauren ClJ-Lösung, das ausgeschiedene J wird mit Thiosulfat zurücktitriert. Einzelbestimmungen. *1. Natriumthiopentalat* (mit einer Beimengung von 5—5,5% Na_2CO_3). Die Einwaage einer Ampulle (∼ 1 g) wird in 100 ml Wasser gelöst. Man titriert in 5 ml der Lösung die Summe von Na_2CO_3 und Pentalat mit 0,1 n Salzsäure nach Zusatz von 5 ml Chloroform (Indicator: Methylorange). Weitere 5 ml werden mit 150 ml siedendem Wasser und rasch mit 20 ml 0,25 n salzsaurer ClJ-Lösung versetzt, verschlossen und nach 1 Std gekühlt. Dann setzt man 20 ml 10%ige KJ-Lösung hinzu und titriert das Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. 1 ml 0,1 n ClJ-Lösung (in HCl) entspricht 0,0033 g Na-Thiopentalat. *2. Barbiturate, die die Cyclohexenylgruppe enthalten.* — *a) Phanodorm.* 0,1 g werden unter Erwärmen in 5 ml 0,1 n Natronlauge gelöst; man setzt 25 ml siedendes Wasser und 7,5 ml 0,25 n ClJ-Lösung hinzu, nach 30 min 10 ml 10%ige KJ-Lösung und titriert das J mit 0,1 n Thiosulfatlösung zurück. 1 ml 0,1 n ClJ-Lösung entspricht 0,0118 g Phanodorm. — *b) Natriumevipanat.* Man löst 0,1 g in 5 ml Wasser, setzt 30 ml 0,1 n ClJ-Lösung hinzu und läßt 30 min stehen. Das ausgeschiedene J wird mit $CHCl_3$ extrahiert, bis dieses ungefärbt bleibt, die Chloroformextrakte werden 2 mal mit je 5 ml Wasser gewaschen, „die ihrerseits mit 5 ml Chloroform geschüttelt werden." Die wäßrigen Auszüge werden mit der salzsauren Schicht vereint, man setzt 2 g KJ zu und titriert das Jod mit Thiosulfatlösung. 1 ml 0,1 n ClJ-Lösung entspricht 0,0064 g Na-Evipanat. *3. Malil.* 0,1 g werden unter Erwärmen in 100 ml Wasser gelöst. Man kühlt, setzt 30 ml 0,1 n ClJ-Lösung hinzu, nach 5 min Stehen werden 2 g KJ zugegeben und das Jod wird mit Thiosulfatlösung und Stärke zurücktitriert. 1 ml 0,1 n ClJ (in HCl) entspricht

0,005005 g Malil. Luminal, Veronal, desgleichen Aspirin, Phenacetin, Antifebrin und Coffein stören die Bestimmungen nicht; es stören jedoch Antipyrin, Pyramidon und Codein.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 415—419 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Apothekenlabor. des Gesundheitsminist. der UkrainSSR, Kiev. A. v. Wilpert

Über den Nachweis geringer Mengen Eugenol, Isoeugenol und Vanillin berichten F. Meyer und E. Meyer[1]. Eugenol und Isoeugenol geben im Gegensatz zu Vanillin auf *Adsorptionssäulen*, die mit Frankonit KL[2] gefüllt sind, charakteristische Färbungen. Isoeugenol gibt einen rosa gefärbten Ring, darunter liegt die blaugrün gefärbte Eugenol-Zone. 0,5 mg Eugenol oder 0,1 mg Isoeugenol in 10 ml Flüssigkeit können sicher erfaßt werden. Die Mengen lassen sich auch im 2 bis 5fachen Volumen nachweisen. Frankonit wird mit 0,1 n Salzsäure aufgeschlämmt und in die Adsorptionsröhre gebracht. Die Probe wird in 10%igem Äthanol gelöst auf die Säule gegeben. Apiol und Safrol färben türkisgrün, Terpinolen und Pulegon gelb bis orange. Vanillin, Cinnamein, Geraniol, p-Kresolmethylester und Thymol ergeben keine Färbung mit Frankonit. Im *Papierchromatogramm* bei Verwendung von n-Butanol mit 10% Wasser als Lösungsmittel und Schl. & Sch.-Papier Nr. 2043 b lassen sich Eugenol, Isoeugenol und Vanillin trennen. Die Flecken sind im UV-Licht sichtbar. Ferner kann man das Chromatogramm mit β-Naphthylaminacetat oder β-Naphthylamin in Essigsäure besprühen, hierbei färben sich Eugenol orange, Isoeugenol und Vanillin gelb. — Die 3 Stoffe besitzen außerdem eine unterschiedliche *charakteristische UV-Absorption*. Sie können auf diese Weise auf ihre Reinheit geprüft und in Konzentrationen von 0,0005 mg/ml an quantitativ bestimmt werden.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290**, 109—117 (1957). Pharmakol. Inst., Univ. Hamburg. — [2] Frankonit KL, Fa. Pfirchinger Mineralsalzwerke, Kitzingen a. Main. Eva Neuhaus

Die Bestimmung von Chloramphenicolcinnamat führen F. A. Robinson, M. E. Wright und J. R. Whittingham[1] mikrobiologisch durch, nachdem die Substanz unter geeigneten Hydrolysebedingungen in freies Chloramphenicol übergeführt worden ist. Die Hydrolyse wird in neutraler Lösung (bei p_H 7,2) unter Verwendung von Rattenleberextrakt enzymatisch durchgeführt. Anschließend bringt man die Untersuchungs- und Chloramphenicol-Standardlösungen in Petri-Schalen auf mit dem Testkeim Sarcina lutea beimpfte Nährböden.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 320—325 (1957). Allen and Hanburys Ltd., Ware, Herts. (England). K. Machner

Die Bestimmung von Salicylsäure in Acetylsalicylsäure und Aspirintabletten führen C. W. Strode jr., F. N. Stewart, H. O. Schott und O. J. Coleman[1] auf Grund der Reaktion mit Eisen(III) colorimetrisch durch. Die erhaltene Farbsalzlösung wird entweder spektrophotometrisch oder durch visuellen Farbvergleich ausgewertet. Die photometrische Methode hat Ähnlichkeit mit dem von L. J. Edwards, D. N. Gore, H. D. C. Rapson und M. P. Taylor[2] angegebenen Verfahren und ist auf $\pm$ 0,005% genau. — *Arbeitsweise. 1. Photometrische Methode.* Eine Menge der Probe, die 1 g Acetylsalicylsäure entspricht, wird in 9,3 ml Alkoholgemisch [Methanol-Äthanol (1:10)] gelöst oder aufgeschlämmt und bei 25°C mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Bei Anwesenheit von Stärke muß filtriert werden. 20 ml der klaren Lösung behandelt man mit 2,0 ml Alaunlösung [siehe unten], verdünnt mit Wasser auf 100 ml und mißt (spätestens nach 5 min) die Durchlässigkeit bei 515 mμ, im Falle von rosa gefärbten Aspirin-Stärke-Zubereitungen bei 575 mμ. Von den aus der Eichkurve entnommenen Prozentgehalten ist eine Hydrolysekorrektur [siehe unten] abzuziehen, zu deren Berechnung eine genaue Zeitmessung vom Augenblick des

Verdünnens der Probe an erforderlich ist. — *Eichung.* Man löst 1 g gereinigte Acetylsalicylsäure in 9,3 ml Alkoholgemisch, verdünnt wie beschrieben und beginnt die Zeitmessung. Je 20 ml der jeweils frisch bereiteten Lösung setzt man zu verschiedenen Mengen (0,2—2 ml entsprechend 0,01—0,1% in 0,2 g-Proben) einer Salicylsäure-Standardlösung [siehe unten], fügt 2,0 ml Alaunlösung zu, verdünnt wie oben und führt die Messung durch. Die Ergebnisse verwendet man zur Aufstellung der Eichkurve, wobei man jedoch wegen der Hydrolyse des Aspirins zu den Salicylsäure-Prozentgehalten einen Korrekturwert addiert, der sich aus der Gleichung $k = 0{,}001\ (t/15)$ ergibt (t = Zeit in sec vom Verdünnen der Probe bis zur Beendigung der Messung). — *2. Visuelle Methode.* Die Probe wird wie bei der photometrischen Methode behandelt, nur daß man (wenn keine Stärke anwesend ist) von der anfänglichen Alkohollösung einen aliquoten Teil von 2,0 ml entnimmt und zur endgültigen Verdünnung Wasser von 10° C verwendet. Innerhalb von 30 sec vergleicht man mit Standardproben, die man aus 0,2—2,0 ml Salicylsäurelösung (verdünnt auf jeweils 50 ml), 1,9 ml Alkoholgemisch, 0,5 ml Eisessig, 2,0 ml Alaunlösung und Wasser bis 100 ml bereitet. Das visuelle Verfahren ist nur für farblose Proben geeignet. — *Reagenslösungen. Alaunlösung.* 4 g Eisen(III)-ammoniumsulfat löst man in 40 ml Wasser und verdünnt auf 50 ml. 10 ml dieser Lösung versetzt man mit 10 ml 0,5n Salzsäure und verdünnt auf 500 ml mit Wasser. Die Lösung muß kühl aufbewahrt und wöchentlich erneuert werden. — *Salicylsäure-Standardlösung.* 0,1 g sublimierte Salicylsäure löst man in 10 ml Alkoholgemisch, fügt 0,4 ml Eisessig hinzu und verdünnt auf 1 Liter mit Wasser.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1184—1186 (1957). Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo. (USA). — [2] J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 892 (1965). K. Machner

Verfahren zur gewichtsanalytischen und polarometrischen Bestimmung von zwei Derivaten der Xanthen-9-carbonsäure (Banthin und Pro-Banthin "HARDY-" London) haben J. Kráčmar und Z. Stejskal[1] ausgearbeitet. Die Verfahren beruhen darauf, daß der Xanthen-9-carbonsäure-β-diäthylaminoäthylester (Banthin) und der Xanthen-9-carbonsäure-β-diisopropylaminoäthylester (Pro-Banthin), beide in der Form eines Methylbromids, mit Silicowolframsäure unter Bildung eines unlöslichen Niederschlages vom allgemeinen Typus $SiO_2 \cdot 12\,WO_3 \cdot 4$ Mole. küle der Base reagieren. — *Ausführung.* Zur gravimetrischen Bestimmung löst man etwa 0,2 g Probe in 30 ml Wasser, erwärmt auf 70° C und versetzt mit 1 ml 37%iger Salzsäure. Hierauf gibt man tropfenweise 8 ml 10%ige Silicowolframsäurelösung zu, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Glasfilter G4, wäscht mit 20 ml Wasser, trocknet bei 110° C und wägt. Zur Umrechnung der Niederschlagsgewichte auf Banthin bzw. Pro-Banthin dienen die Faktoren 0,40218 bzw. 0,41782. Aus Tabletten muß der Wirkstoff mit warmem Wasser isoliert werden. Polarometrisch kann man die Bestimmung direkt in Tabletten durchführen. Es wird mit Einwaagen von 20—50 mg in 1 ml Salzsäure und 19 ml Wasser bei einer angelegten Stromspannung von — 0,65 V gearbeitet. Nach jeder Zugabe von Maßflüssigkeit (0,01 m Silicowolframsäurelösung) wird das Gemisch 3 min gerührt und nach weiteren 5 min wird die Stromintensität abgelesen. Bis zum Äquivalenzpunkt ändert sich die Stromstärke praktisch nicht, dann steigt sie rasch an. 1 ml 0,01 m SWS-Lösung entspricht 16,8144 mg Banthin und 17,9366 mg Pro-Banthin.

[1] Československ. Farmac. **6**, 139—141 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., engl. u. russ. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. Stejskal

Photometrische Bestimmung von Aloin. Nach R. Paris und M. Durand[1] kann Aloin [Grundkörper von Aloeemodin (3-(Oxymethyl-)1,8-dioxyanthrachinon)]

nach papierchromatischer bzw. elektrophoretischer Trennung direkt auf dem Papier photometrisch bestimmt werden. Verff. diskutieren eingehend die bisherigen Bestimmungsmethoden, die auf hydrolytischem und oxydativem Abbau mit nachfolgender fluorimetrischer Indizierung beruhen. Wegen der Vielzahl der Zersetzungsprodukte aus Aloe-Extrakten ist eine vorhergehende chromatographische Trennung notwendig. Dazu werden die wäßrigen oder alkoholischen Extrakte elektrophoretisch (p_H 5,8, 300 Volt) zerlegt. Man erhält eine schnelle Abtrennung. Die Flecken können leicht mit Alkohol eluiert und anschließend bei 359 mμ photometriert werden. Vorteilhafter ist die direkte Photometrierung auf dem Papier. (Densitometer Photovolt, Mod. 525; Filter 365). Als Vergleichsprobe dient ein gleichartig behandeltes Papier ohne Aloin. Die Eichkurve verläuft von 5—30 μg Aloin je Flecken linear. Der Fehler wird mit 2—5% angegeben. In einer Tabelle sind Analysenergebnisse mehrerer Aloe-Extrakte verschiedener Herkunft aufgeführt. Weiterhin hat sich diese Methode bei der Untersuchung galenischer Präparate bewährt.

[1] Ann. pharmac. franç. **14**, 755—761 (1956). Fac. de Pharmacie, Paris.

H. Specker

Die Möglichkeiten der oxydimetrischen Bestimmung von N-(2-Diäthylaminoäthyl)-phenothiazin (Diparcol) hat G. Dušinský[1] geprüft. Bei potentiometrischer, amperometrischer oder auch visueller Endpunktsbestimmung geben Permanganat, Dichromat, Jod, Bromat, Nitrit infolge unvollständiger Oxydation des Diparcols zu niedrige Werte, mit Chloramin T in Gegenwart von KBr verläuft die Oxydation zu langsam, dagegen sind Bromat-Bromid und Cer(IV)-sulfat in einem Medium von 1 n—2 n Schwefelsäure gut anwendbar. Bei der Oxydation färbt sich die zu untersuchende Lösung wahrscheinlich infolge Bildung eines merichinoiden Zwischenproduktes rot. Die Rotfärbung verschwindet genau beim Verbrauch von 2 Äquiv. des Titrationsmittels, was zur visuellen Endpunktsbestimmung dienen kann. Beim gleichen Verbrauch an Maßlösung zeigt sich auch der elektrochemische Endpunkt nach der Dead stop-Methode (angelegte Spannung 200 m V) oder nach der potentiometrischen Titration mit über das Galvanometer kurz geschlossenen Platin-Graphitelektroden. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm$ 0,5%. Ephedrin, Amphetamin, Coffein, Phenobarbital, Stärke und Michzucker stören nicht. — *Ausführung.* Man löst 0,01—0,1 g der gepulverten Probe in 20 ml 10%iger Schwefelsäure, filtriert wenn nötig, wäscht auf dem Filter mit 10%iger Schwefelsäure und titriert mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung oder nach Zugabe von 0,5 g KBr für je 20 ml Lösung mit 0,1 n Kaliumbromatlösung. 1 ml 0,1 n Maßlösung entspricht 0,01674 g N-(2-Diäthylaminoäthyl)-phenothiazinchlorid.

[1] Československ. Farmac. **6**, 302—305 (1957) [Slowakisch]. (Mit dtsch., russ. u. engl. Zus.fass.) Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR).

A. Kurtenacker

Zum Mikronachweis des Antibioticums Aureomycin (AM) kann nach P. L. Payton, M. Cefola und L. K. Yanowski[1] das schwerlösliche AM-nitrat benutzt werden. Mischt man einen Tropfen einer bei 25° C gesättigten wäßrigen Lösung von AM-hydrochlorid mit einem Tropfen der Lösung der Nitrate von Na, K, NH_4, Ba, Bi, Cd, Ca, Cr, Pb, Mg, Mn, oder Sr, so bilden sich innerhalb kurzer Zeit charakteristische Kristalle des AM-nitrates (Mikrophotos im Original), die frei von dem entsprechenden Kation des zugesetzten Nitrates sind. Nur bei Verwendung von Ammoniumnitrat kann in dem schwerlöslichen Kristallisat Ammoniumion nachgewiesen werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 378—384. Fordham Univ. New York (USA).

K. Söllner

Zur Isolierung von Streptomycin aus Kulturflüssigkeiten verwenden J. Hoffman, M. Heřmanský, H. Paříková und J. Doskočil[1] Carboxylionenaustauscher. Von 10 von Verff. untersuchten Austauscherharzen erwiesen sich die Polyacrylatharze und das Phenolformaldehydharz ROA als am besten geeignet. Sie besitzen eine gute Aufnahmekapazität für das Antibioticum, welches durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren rasch und quantitativ wieder eluiert werden kann. Das Original enthält experimentelle Angaben über die Prüfung von Austauschern auf ihre Eignung für die Isolierung von Streptomycin.

[1] Chem. Techn. **9**, 151—155 (1957). Forsch.-Inst. Antibiotica, Roztoky/Prag. (CSR). K. Söllner

Zur Bestimmung von Streptomycin und Mannosidostreptomycin in Kulturflüssigkeiten und Halbprodukten der Streptomycingewinnung trennt man nach B. P. Bruns, V. D. Karceva, Je. M. Savickaja und A. A. Korobickaja[1] die beiden Antibiotica zunächst an einem Silicagel-Kationenaustauscher von nicht austauschbaren Begleitstoffen, eluiert dann mit Schwefelsäure und bestimmt im Eluat die Summe der beiden Antibiotica nach der Maltolmethode und Mannosidostreptomycin allein nach der Anthronmethode[2]. — *Ausführung.* Die zu prüfende Lösung (Kulturflüssigkeit) wird durch 15 min langes Umrühren mit gepulverter Oxalsäure bei p_H 2 und Filtrieren vom Mycel befreit und von der erhaltenen nativen Lösung wird soviel entnommen, daß beim Verdünnen auf 1 l ungefähr 10 μg/ml an Streptomycinen vorhanden sind. — Man setzt 10%ige NaOH-Lösung bis p_H 8,3 bis 8,5 zu und fügt 16 ml Silicagel (Fraktion 0,25—0,5 mm, übergeführt in die Na-Form durch 2—3stündiges Stehenlassen unter gesättigter Na_2CO_3-Lösung und Auswaschen) hinzu. Nach 1stündigem Umrühren wird dekantiert und 2mal mit je 150 ml Wasser nachgewaschen. Dann wird das Silicagel quantitativ in die Säule übergeführt, die man mit 100 ml Wasser nachwäscht. Wenn die Waschflüssigkeit über dem Gel nur noch 3—5 mm hoch steht, sperrt man ab und beginnt das Eluieren der Streptomycine mit 1 n Schwefelsäure (100 ml/Std) in ein 50 ml-Kölbchen. Man entnimmt je 20 ml zur Bestimmung der Streptomycine. Zur ersten Portion werden 1—2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und 20%ige NaOH-Lösung bis zur schwachrosa Färbung zugegeben; man füllt zur Marke (25 ml) auf und bestimmt die Streptomycine (Gesamtsumme) nach dem Maltolverfahren. Die zweite Eluatprobe dient zur direkten Bestimmung des Mannosidostreptomycins nach dem Anthronverfahren[2]. Dann wird die mikrobiologische Aktivität berechnet, wobei 1000 μg Streptomycin 1000 Einheiten, 1000 μg Mannosidostreptomycin 240 Einheiten gleichgesetzt werden. Das Ergebnis von 7 Proben beträgt 93—103%, wenn die direkt bestimmte Aktivität (Diffusion in Agar) gleich 100% angenommen wird. Das Verfahren ist demnach befriedigend.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 262—264 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Antibiotica, Moskau. — [2] Savickaja, Je. M., B. P. Bruns, A. A. Korobickaja und V. D. Karceva: Ž. anal. Chim. **10**, 124 (1955); vgl. diese Z. **148**, 159 (1955/56). A. v. Wilpert

Zur colorimetrischen Bestimmung von Dihydrostreptomycin und Streptomycin haben R. Natarajan und J. N. Tayal[1] die von Buch, Mader und Fredioni[2] angegebene Methode umgearbeitet. — *Ausführung.* 1 ml der Probelösung mit einem Streptomycingehalt nicht über 1,5 mg/ml wird in einem Schüttelzylinder mit 1 ml 10%iger Natronlauge und 2 ml 0,02%iger Lösung von α-Naphthol in absolutem Äthanol versetzt. Man mischt gut, läßt das Reaktionsgemisch 15 min stehen, gibt 1 ml Natriumhypobromitlösung (man löst 20 g Ätznatron in 75 ml Wasser, kühlt ab, versetzt mit 5 ml Brom und verdünnt mit Wasser auf 1000 ml)

und innerhalb 30 sec nach Zugabe der Hypobromitlösung 10 ml Tetrachlorkohlenstoff zu, schüttelt kräftig, versetzt anschließend portionsweise unter Schütteln mit 5 ml absolutem Äthanol, wartet einen Augenblick, bis sich die beiden Phasen vollständig getrennt haben, und bestimmt die Extinktion der überstehenden klaren Farbsalzlösung bei 530 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand von Eichkurven wird ausgewertet (es ist zu empfehlen, die Eichkurven für jede Untersuchungsreihe neu aufzustellen). Im Bereich von 0—1,5 mg Streptomycin- bzw. Dihydrostreptomycinsulfat folgen die Kurven dem Beerschen Gesetz. Vergleichsanalysen, die nach der in der B. P. angegebenen mikrobiologischen Methode durchgeführt worden sind, bestätigen die Richtigkeit der colorimetrischen Ergebnisse.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 326—329 (1957). T.D.E. Labs., Kanpur (Indien). — [2] Bol. Col. Quim, 1949 püetro Rico 6, 6—7, 9; vgl. auch C.A. **1950**, 281 p.

K. Machner

Campherderivate. Y. Asahi[1] hat seine polarographischen Studien an Pharmazeutica[2] auf die Polarographie von Campherderivaten ausgedehnt und festgestellt, daß sich nur in 3-Stellung mit Halogen substituierte Campher, nicht aber z. B. 8-Bromo-DL-campher, 6-Bromo-8-chloro-L-campher oder 10-Bromo-D-campher polarographisch reduzieren lassen. *3-Bromo-D-campher* wird unabhängig vom p_H-Wert bei $E_{1/2} = -0{,}66$ V gegen die gesättigte Kalomelelektrode in einer Zwei-Elektronen-Reaktion reduziert, ebenso *3-Oxocampher* bei $E_{1/2} = -0{,}34—0{,}058\ p_H$ im p_H-Bereich 1—8 und bei $E_{1/2} = -0{,}57—0{,}03\ p_H$ im p_H-Bereich 8—12. Im ersten Bereich ist die Zahl der beteiligten Protonen zwei, im letzten nur eins. *Isoketopinsäure* und *Ketopinsäure* zeigen in saurer, ungepufferter Lösung Wasserstoffstufen. Fast alle Campherderivate bewirken eine Herabsetzung des Kondensatorstroms bei einem bestimmten Potential, wodurch die „Campherstufe" hervorgerufen wird, die z. B. auch bei 5-Oxocampher auftritt, der sich auch bei —1,8 V noch nicht reduzieren läßt.

8-Oxocampher wird nach Y. Asahi[3] bei $E_{1/2} = -1{,}15—0{,}06\ p_H$ ($p_H > 9{,}5$), $E_{1/2} = -1{,}73$ (p_H 6,8—9,5) oder $E_{1/2} = -1{,}07—0{,}09\ p_H$ (p_H 1—4) zum Hydroxycampher reduziert und zeigt im Wechselstrompolarogramm größte Spitzenhöhen in Grundlösung aus $CoCl_2$ ($1{,}6 \cdot 10^{-3}$ m), NH_4Cl (0,1 m) und NH_4OH (0,1 m) unter Zusatz von Gelatine. Die Spitzenhöhen sind nur von der Größe der Elektrodenoberfläche, nicht von der Polarographierrichtung oder ihrer Geschwindigkeit, auch nicht von der Höhe der Quecksilbersäule abhängig. Das Spitzenpotential folgt der Beziehung $E_{sp} = -1{,}76 - iR$. Reziproke Spitzenhöhe und reziproke Konzentration von 8-Oxocampher und $COCl_2$ sind einander direkt proportional. Ein Knick in der Geraden tritt bei 8-Oxocampher: $CoCl_2 = 1:2$ auf. Die Konzentration von Ammoniumsalz und Gelatine und die Temperatur haben ebenfalls einen Einfluß.

In weiteren Untersuchungen an *Aldehydderivaten* stellt Y. Asahi[4] fest, daß auch *10-Oxocampher* sich in einer Zwei-Elektronen-Reaktion polarographisch reduzieren läßt. Das Halbstufenpotential liegt für p_H-Werte von 9—12,5 bei $E_{1/2} = -1{,}31 - 0{,}043\ p_H$ und für p_H-Werte von 6,5 bis 9 bei —1,7 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode. In alkalischer Lösung wird der Aldehyd durch die Cannizzaro-Reaktion inaktiviert. *3-Bromo-* und *3-Chloro-8-oxocampher* (mit 4% Alkoholzusatz) zeigen 2 Stufen, da auch das Halogen reduziert wird. Ketone, Alkohole, Carbonsäuren als Campherderivate lassen sich in der Grundlösung mit $CoCl_2$ nicht analysieren, auch nicht Benzaldehyd.

In anderen Versuchen hat Y. Asahi[5] auch die Kinetik der hydrolytischen Zersetzung von *6-Oxocampher* polarographisch an der Reduktionsstufe bei $E_{1/2} = -1{,}4 - 0{,}034\ p_H$ im p_H-Bereich 5—9 untersucht und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

und Aktivierungsenergie der Hydrolyse zu rac-3-Carboxymethyl-4,4,5-trimethylcyclopentanon bei 100° C bestimmt. Auch der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

Schließlich untersucht Y. Asahi[6] in einer zusammengefaßten Übersicht die *Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von der Struktur der Derivate auf ihre analytische Bedeutung*. Diffusionsstromkonstanten und Halbstufenpotentiale für 10 ^{3} m Lösungen von *3-, 6-, 8- und 10-Oxocampher*, von *3-Bromocampher*, *3-Bromo-8-oxocampher* und *3-Chloro-8-oxocampher* bei p_H 6,8 in der kobalthaltigen Ammoniak-Ammoniumchloridgrundlösung werden tabelliert. An Versuchen mit 6-, 8- und 10-Oxocampher in alkalischen Lösungen und in Stickstoffatmosphäre wird gezeigt, daß die polarographische Bestimmung von Derivaten des Camphers mit sehr ähnlichen Halbstufenpotentialen möglich ist, wenn die sehr unterschiedlichen Stabilitäten der Derivate gegen Alkalien mitberücksichtigt werden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 128—132 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Takeda Pharm. Ind. Ltd., Osaka (Japan). — [2] Vgl. diese Z. **156**, 220/221 (1957) und **158**, 159 (1957). — [3] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 132—135 (1957) [Japanisch]. — [4] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 136—140 (1957) [Japanisch]. — [5] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 140—144 (1957) [Japanisch]. — [6] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 145—147 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) K. Cruse

Digitalisglykoside. *Zur Papierchromatographierung einiger Herzglykoside und ihrer Derivate* entwickeln J. Harrison und S. E. Wright[1] die Substanzgemische auf Whatman-Papier Nr. 4 nach dem absteigenden Verfahren bei 18—24° C mit folgenden Systemen: I) Äthylhexanol (Kp 183—184° C)-Amylalkohol-Wasser-Formamid (6 : 2 : 8 : 2), II) desgleichen (6 : 2 : 1 : 4), III) Amylalkohol-Wasser (1 : 1), IV) Chloroform-Benzol (78 : 12), mit Formamid gesättigt. Während man bei I—III die 10 × 30 cm großen Papiere mit der organischen Phase der Systeme bis zur Sättigung besprüht und mit der wäßrigen Schicht entwickelt, benützt man für IV Streifen von nur 1 cm Breite, die mit 25%iger Formamid-Methanollösung getränkt sind. I eignet sich für die Entwicklung der meisten Glykoside, wobei man Digoxin als Leitsubstanz wählt. Mit II lassen sich Komponenten von geringer Wasserlöslichkeit trennen; hierbei dient Digitoxin als Leitstoff. Leichter wasserlösliche Wirkstoffe entwickelt man am besten mit III unter Einsatz von Lanatosid C als Bezugssubstanz. Mit IV entwickelt man 7 Std lang waagrecht bei 32° C mit Digoxin als Leitsubstanz. Es gelingen hiermit Trennungen der Glykosidgruppen A (geringe R_f-Werte), B (mittlere R_f-Werte) und C (hohe R_f-Werte). Zur Sichtbarmachung der Substanzen auf den mit den Systemen I—III entwickelten Chromatogrammen besprüht man diese nach 10 min langem Trocknen bei 100° C mit einer 33%igen Lösung von Trichloressigsäure in Chloroform, die in 10 ml 1 Tropfen 100 Vol-%iges Wasserstoffperoxyd enthält, erhitzt 10 min lang auf 110° C und betrachtet unter der UV-Lampe; oder man behandelt sie mit einer 5%igen Lösung von m-Dinitrobenzol in Benzol und anschließend mit 20%iger Natronlauge. Das zweite Verfahren wird auch bei nach IV entwickelten Chromatogrammen angewendet. Das Original enthält einige Tabellen mit den R_f-Werten der wichtigsten Herzglykoside und ihrer Aglykone.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 92—97 (1957). Univ. Sydney (Australien).
K. Söllner

L. Fauconnet und K. Kreis[1] schlagen *für die papierchromatographische Analyse von Digitalisglykosiden* zwei neue Entwicklungsflüssigkeiten vor. Man trägt die Lösung des Analysenmaterials auf 52 cm lange Streifen von Schl. & Sch.-Papier Nr. 2045 A auf und läßt sie vor der bei 22° C erfolgenden aufsteigenden Entwicklung 2 Tage lang in der Chromatographierkammer hängen, in der sich Filtrierpapierstreifen befinden, die mit der wäßrigen Phase der unten angeführten Systeme

getränkt sind. Für die Entwicklung verwendet man die organischen Phasen der Systeme: I) Dichlormethan-Methanol-Wasser (11:4:5) v/v bzw. II) Benzol-Methanol-Wasser (2:2:1) v/v. Es ergeben sich die folgenden R_f-Werte: *I. Desacetyllanatosid C 0,03, Purpureaglucosid B 0,05, Digitalinum verum 0,08, Purpureaglucosid A 0,18, Lanatosid C 0,21, Lanatosid B 0,28, Lanatosid A 0,48, Digoxin 0,79, Acetyldigoxin 0,87, Gitoxin 0,90, Acetylgitoxin 0,95, Digitoxin 0,98. II. Digoxin 0,04, Digoxigenin 0,06, Gitoxin 0,09, Acetyldigoxin 0,12, Gitoxigenin 0,18, Acetylgitoxin 0,32, Digitoxin 0,38, Digitoxigenin 0,62, Acetyldigitoxin 0,72.* Zur Sichtbarmachung der Komponenten besprüht man die Chromatogramme mit einer 25%igen Lösung von Trichloressigsäure (TCE) in 95%igem Äthanol und erhitzt sie anschließend 3 min auf 100° C. Die Stoffe der Serie B fluorescieren dann im UV-Licht blau. Versetzt man eine 25%ige TCE-Lösung in Chloroform unmittelbar vor dem Aufsprühen mit einigen Tropfen einer konzentrierten wäßrigen Alkalihypochloritlösung, so werden die Glykoside der Serie A zu gelborange, die der Serie B zu weißlich, die der Serie C zu grün fluorescierenden Substanzen umgewandelt. Die Empfindlichkeit beträgt für Stoffe der Serie B 0,1 μg, für die Serien A und C 0,2—0,3 μg. Die Verfahren sind auch für die Analyse von *Tinkturen und ungereinigten Blattauszügen* anwendbar.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae. **32**, 253—259 (1957). Univ. Lausanne (Schweiz).
K. Söllner

H. Silberman und R. H. Thorp[1] empfehlen *zur papierchromatographischen Trennung der herzwirksamen Glykoside von Digitalisdrogen* in Ergänzung ihrer früheren Veröffentlichungen[2], die die Arbeitsverfahren für die Chromatographierung und Sichtbarmachung der Glycoside enthalten, als mobile Phasen die Verwendung von: A. Chloroform-Benzol-Wasser (80:20:50) für Genine und B. die gleichen Komponenten im Verhältnis 20:80:50 für Anhydrogenine. Zur Sättigung der Papierstreifen, die bei 23° C durchgeführt werden soll, genügt für A. eine Verweildauer von 1,5—2 Std in der Chromatographierkammer, während für das Fließmittel B. 8—9 Std nötig sind. Verff. ermitteln folgende R_f-Werte: System A.: *Digitoxigenin* (I) 0,82, *Gitoxigenin* (II) 0,42, *Digoxigenin* (III) 0,33. System B.: I 0,66, II 0,15, III 0,09, *I-acetat* 0,82, „$\alpha + \beta$" *Anhydro-I* 0,96, *Dianhydro-II* 0,88 „$\alpha + \beta$" *Anhydro-III* 0,60, „β" *Anhydro-I* 0,96 und „β" *Anhydro-III* 0,60 („β" = *A* 14:15, „α" = *A* 8:14).

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **9**, 401—405 (1957). Univ. Sydney, (Australien). — [2] Silberman, H., u. R. H. Thorp: J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 438 (1953); **6**, 546 (1954); vgl. diese Z. **150**, 129 (1956). K. Söllner

Zur Wertbestimmung von Digitalisblättern schlägt J. Cabo-Torres[1] nach einer Betrachtung der üblichen Methoden folgende colorimetrische *Methode* vor: In einem Erlenmeyer-Kolben erhitzt man 20—25 ml Alkohol bis zum Sieden, dann fügt man schnell 1 g pulverisierte Digitalisblätter hinzu, hält 5 min im Sieden, filtriert, bringt nochmals 20—25 ml Alkohol zum Sieden und wiederholt den Vorgang mit den Digitalisblättern. Das 1. Filtrat ist dunkelbraun, das 2. orangebraun. 5 ml der 1. und 5 ml der 2. Extraktion bringt man in ein Fällungskölbchen und versetzt mit 1 ml 12,5%iger, neutraler Bleiacetatlösung. Man füllt mit dest. Wasser auf 20 ml auf und filtriert. Zu 10 ml des Filtrats gibt man 1 ml einer 4,7%igen Dinatriumphosphatlösung, um den Acetatüberschuß zu fällen, füllt mit dest. Wasser auf 20 ml auf und filtriert. Das Filtrat hat eine schwach gelbe Färbung. Zu 2,5 ml des Filtrats gibt man 5 ml dest. Wasser und mischt mit 4 ml des Reagenses (95 ml 1%ige Pikrinsäure und 5 ml 10%ige Natronlauge, frisch bereitet). 2 Blindversuche müssen außerdem angesetzt werden, einmal mit dem Reagens und Wasser und einmal mit dem Extrakt und Wasser, um die entsprechenden Eigenfärbungen

berücksichtigen zu können. Nach 30 min wird die entstandene gelborange Färbung gegen Wasser colorimetriert.

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 69—75 (1957). Facultad de Farmacia, Madrid.
IRMGARD PFITZER

Über die Bestimmung von phenolischen Glykosiden und Aglykonen auf Papierchromatogrammen berichtet J. B. PRIDHAM[1]. Der Verf. verwendet als Sprühreagens diazotiertes p-Nitranilin, das mit dem Phenol zum entsprechenden Farbstoff kuppelt. Dieser wird mit KOH-haltigem Methanol eluiert und spektralphotometrisch bestimmt. Catechol und Arbutin sind im Bereiche von 0 -100 μg, Saligenin von 0—70 μg bestimmbar. Der Fehler beträgt $\pm$ 4%. Die Methode ist auch für andere Phenole anwendbar, sofern diese mit diazotiertem p-Nitranilin kuppeln. — *Herstellung des Sprühreagenses.* Zu 5 ml einer 0,5%igen Lösung von p-Nitranilin in 2 n Salzsäure werden 0,5 ml einer 5%igen Natriumnitritlösung sowie 15 ml 20%ige Natriumacetatlösung zugesetzt. Das Sprühreagens ist instabil und wird daher jeweils vor Gebrauch bereitet. — *Arbeitsweise.* Zur Herstellung der Eichkurven werden 4 verschieden starke Lösungen hergestellt, die zwischen 0—100 μg *Arbutin oder Catechol* bzw. 0—70 μg *Saligenin* in einem Tropfen enthalten. Man trägt nun die Lösung der Phenole auf Whatman-Papier Nr. 1 auf und entwickelt mit 1-Butanol-Pyridin-Wasser (6 : 4 : 3). Nach dem Trocknen an der Luft besprüht man mit obigem Sprühreagens. Die resultierenden orangegelben Flecken werden ausgeschnitten und mit wäßrigem methanolischem Kaliumhydroxyd (0,2% KOH in 95%igem Methanol) eluiert, wobei man bei Arbutin und Catechol 3 ml, bei Saligenin 5 ml Elutionsmittel anwendet. Hierauf wird die Extinktion der Lösungen bei 455 mμ für Arbutin, bei 470 mμ für Catechol und bei 495 mμ für Saligenin gemessen. In gleicher Weise wird auch der Blindwert des Papiers und der Reagentien bestimmt. Die Phenole aus *enzymatischen Hydrolysaten* werden mit dem betreffenden Phenol als Begleitstandard bestimmt. Die Fehler betragen $\pm$ 4%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1167—1169 (1957). Inst. Paper Chemistry, Appleton, Wis. (USA).
G. KAINZ

Über die Isolierung, Reinigung und Reinheitsprüfung von Flavonglykosiden durch Gegenstromverteilung berichteten L. HÖRHAMMER und H. WAGNER[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen[2]. Während bei diesen nur Testsubstanzen geprüft wurden, ging man nun zu Flavongemischen über. Wie früher wurde die Verteilungsapparatur nach HECKER benutzt. Als Ausgangsmaterial dienten Mischkristallisate aus Rohextrakten von verschiedenen Pflanzen. Als Anfangskonzentration genügten maximal 20 mg/10 ml Unterphase. Für die Isolierung von *Isoquercitrin* wurden 24, für *Rutin* nur 16 Verteilungsstufen benötigt. Als Lösungsmittelsystem diente im wesentlichen Essigester-Wasser (1 : 1, V = 1). Ferner wurden ein *Flavonglucoarabinosid* und ein noch unbekanntes Glykosid isoliert. *Hyperosid (Quercetin-3-galaktosid)* und *Quercitrin* wurden aus Rohkristallisaten durch Gegenstromverteilung im System Äthylacetat-Ameisensäure-Wasser (10 : 2 : 3) gereinigt. Hierbei hatte es sich als vorteilhaft erwiesen, die Verteilung nicht bis zur völligen Gleichgewichtseinstellung durchzuführen, d. h. statt 30 mal nur 15—20 mal umzuschütteln. Die Reinheitsprüfung von Flavonglykosiden nach der Verteilungsmethode geschieht durch Mitverteilen der authentischen Probe in einem 2-Röhrensystem. Das Aufstellen beider Verteilungskurven erfolgt durch absorptionsphotometrische Messungen der Flavonkonzentration in sämtlichen Elementen bei λ = 350 mμ. Bei gleichstarken Anfangskonzentrationen können die Kurven direkt miteinander verglichen werden.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290/62**, 224—232 (1957); Univ. München. — [2] HÖRHAMMER, L., und H. WAGNER, vgl. diese Z. **157**, 226 (1957).
EVA NEUHAUS

Ein Verfahren zur papierchromatographischen Trennung und halbquantitativen Bestimmung der Meerzwiebelglykoside in der albanischen Meerzwiebel haben O. Tělupilová-Krestýnová und F. Šantavý[1] ausgearbeitet. Es wird auf dem mit Wasser imprägnierten Papier unter Anwendung von n-Butanol-Toluol (1:1 oder 1:4) als Lösungsmittel gearbeitet. Auf diese Weise können *Scillaren A*, *Scillirosid* und *Proscillaridin* getrennt werden. Die Flecken werden mit einer 20%igen Lösung von Antimontrichlorid in wasserfreiem Chloroform sichtbar gemacht. Bei der Anwendung der genannten mobilen Phase im Verhältnisse 1:1 sind die R_f-Werte für Scillirosid, Scillaren A und Proscillaridin 0,86; 0,90 bzw. 0,98. Beim Verhältnis 1:4 ist die Entfernung des Scillirosids vom Scillaren größer, das Proscillaridin deckt sich dabei aber mit dem Scillaren. Weitere Untersuchungen zeigen, daß die rosarote und die rote Varietät der albanischen Meerzwiebel praktisch dieselbe Menge von Scillirosid enthalten, sowie daß die albanischen und algerischen Sorten der Meerzwiebel praktisch denselben Gehalt an Herzglykosiden aufweisen.

[1] Českoslov. Farmacie **6**, 207—209 (1957) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.) Univ. Olmütz (ČSR). Z. Stejskal

Ein genaues photometrisches Bestimmungsverfahren für Rutin gründet J. Kucharský[1] auf die Messung der intensiven orangegelben Farbe, die Rutin mit Chrom(II)-chlorid in 40%iger wäßriger Pyridinlösung gibt. Die Farbe ist wenigstens 2 Std beständig; das Beersche Gesetz ist zum mindesten im Konzentrationsbereich 0,5—1,5 mg Rutin/31 ml erfüllt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 460 mμ. Die Zersetzungsprodukte des Rutin stören die Bestimmung nicht, auch Theophyllin, Ascorbinsäure sowie Phenobarbital wirken nicht störend. — *0,1 n Chrom(II)-chloridlösung.* 14,7 g Kaliumdichromat werden in einer kleinen Menge Wasser gelöst und mit 25%iger Salzsäure so lange gekocht, bis die Lösung grün ist und die Chlorentwickelung endet. Dann wird die Lösung, die etwa 2—3% HCl enthält, mit 50 ml Hg und 50 g Zn so lange geschüttelt, bis die grüne Farbe ins Blaue übergeht. Die Lösung wird so eingestellt, daß sie nach dem Verdünnen mit Wasser auf 1000 ml 1% HCl enthält. Sie wird unter einem inerten Gase aufbewahrt. Auf dem Boden soll etwas Zn-Amalgam bleiben. — *Bestimmung in pharmazeutischen Zubereitungen.* Man füllt die etwa 20 mg Rutin entsprechende Menge von Tabletten, Dragées oder Injektionslösung mit 40%igem wäßrigem Pyridin im 100 ml-Meßkolben zur Marke auf und mischt gut durch. (Bei Dragées ist die stark gefärbte Hülle vor der Bestimmung sorgfältig vom Kern zu entfernen.) 5 ml der notfalls filtrierten Lösung werden mit 25 ml 40%igem Pyridin und nach dem Durchmischen mit 1 ml 0,1 n Chrom(II)-chloridlösung versetzt. Die Extinktion der gefärbten Lösung wird in der 0,5 cm-Küvette bei 460 mμ gemessen. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen mit Standardrutin (0,5—1,5 mg) aufgestellt. Die Bestimmungsgenauigkeit beträgt etwa $\pm$ 1—2%.

[1] Českoslov. Farmac. **6**, 91—93 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., engl. u. russ. Zus.fass.) Pharmaz. Kontrollinst. Prag (ČSR). Z. Stejskal

Alkaloide. A. Häussler[1] empfiehlt die *colorimetrische Mikrobestimmung von Alkaloiden und alkaloidähnlichen Arzneistoffen mittels Tropäolin 00. — Ausführung.* Man versetzt 1—100 ml der zu analysierenden wäßrigen Alkaloidlösung in einem Schütteltrichter mit dem gleichen Volumen Acetatpufferlösung von p_H 4,6, gibt 3 ml gesättigte wäßrige Tropäolin 00-Lösung zu und schüttelt den Ansatz 4 mal mit je 5 ml reinstem, möglichst frisch destilliertem Chloroform aus. Die Chloroformauszüge sammelt man unter Vermeidung von Wasserspuren in einem 25 ml-Meßkölbchen, fügt 2 ml (falls eine geringe Trübung auftreten sollte, 4 ml) einer Mischung

von 1 ml konz. Schwefelsäure und 99 ml Methanol zu, wodurch eine mehr oder weniger intensive (mehrere Tage haltbare) Violettrotfärbung auftritt, füllt den Kolben mit Chloroform bis zur Marke auf, mißt bei 545 mμ bzw. unter Vorschaltung geeigneter Farbfilter und vergleicht die gefundenen Extinktionswerte nach Abzug des bei einem Blindversuch ermittelten Wertes mit einer Eichkurve. Das Verfahren ist bis zu einer Menge von 10—200 μg der Analysensubstanz anwendbar; bei Anwesenheit größerer Mengen muß mit größeren Chloroformvolumen ausgeschüttelt werden. Folgende Substanzen sind nach diesem Verfahren bestimmt worden: *Avil, Anaesthesin, Apomorphin, Arecolin, Bulbocapnin, Cocain, Codein, Dolantin, Emetin, Pervitin, Physostigmin, Polamidon, Scopolamin* und *Strychnin*. Bei der Bestimmung in *Körperflüssigkeiten* muß je nach Art des Stoffes ein geeignetes Enteiweißungsreagens verwendet werden.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **97**, 729—731 (1957). Farbwerke Höchst A.G.

K. Söllner

B. Schmitz und W. Menges[1] verwenden auf Grund der Arbeit von A. Häussler[2] für *die colorimetrische Bestimmung von Alkaloiden in Tinkturen und homöopathischen Präparaten* ebenfalls *Tropäolin 00*. — *Verfahren*. Man wägt 0,5—1 g der zu analysierenden Tinktur genau und verdünnt sie mit destilliertem Wasser auf 250 ml. 5 ml der Verdünnung versetzt man in einem kleinen Scheidetrichter mit 10 ml Acetatpufferlösung von p_H 4,6, fügt 3 ml gesättigte wäßrige (etwa 0,1%ige) Tropäolin 00-Lösung zu und schüttelt 4mal mit je 10 ml reinem Chloroform aus. Die in einem 50 ml-Meßkolben gesammelten klaren Chloroformauszüge versetzt man mit 3 ml, beim Auftreten einer Fällung mit etwas mehr einer Mischung von 1 ml konzentrierter Schwefelsäure und 99 ml Methanol und füllt mit Chloroform bis zur Marke auf. Von der rotvioletten Lösung ermittelt man in einem Colorimeter die Extinktion, zieht hiervon den bei der Durchführung einer Blindprobe erhaltenen Wert ab und vergleicht mit den Werten, die bei analoger Aufarbeitung von Präparaten mit bekannten Alkaloidgehalten bestimmt wurden. Verff. beschreiben die Untersuchung von *Tinctura Chinae* bzw. *Chinae comp.* sowie von *Tinct. Strychni*, jedoch läßt sich die Methode sinngemäß auch auf andere alkaloidhaltige galenische Präparate anwenden.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **97**, 747—749 (1957). Andreae-Noris Zahn A.G., Frankfurt a. M. — [2] Vgl. das vorstehende Referat. K. Söllner

Die Trennung der Hydrastis-Alkaloide und die Reinheitsprüfung von Hydrastin können nach A. Roux[1] auf einfache Weise durch Elektrophorese durchgeführt werden. Bei Verwendung eines Elektrophorese-Apparates nach J. Groulade[2] dient als Leitflüssigkeit eine 0,20 m-Lösung von Borsäure, die im Liter 3 g Natriumchlorid gelöst enthält und den p_H-Wert 5 zeigt, oder besser eine 1%ige Essigsäure, mit der genauere Resultate erhalten werden. Bei einer Spannung von 260 V und einer Stromstärke von 20 mA (4 mA für die Essigsäurelösung) führt man die Elektrophorese 1 Std lang durch. Von dem Analysenmaterial bringt man 1 Tropfen der 0,1%igen alkoholischen Lösung auf den Startpunkt des mit dem Elektrolyten getränkten Papieres. Zur Untersuchung der Hydrastiswurzel verwendet man deren ätherische Auszüge, in denen die Alkaloide durch Überführung in die Hydrochloride und erneute Ausschüttelung der alkalisierten Salzlösungen mit Äther gereinigt werden. Die Sichtbarmachung der Pflanzenbasen erfolgt durch Bestrahlung des Pherogrammes mit UV-Licht, wobei *Berberin* gelb fluoresciert und einen Laufweg von etwa 30 cm zeigt. *Hydrastin* mit etwa 70 mm und *Hydrastinin* mit 135 mm Abstand vom Startpunkt fluorescieren blau. Bei der Elektrophorese von *Hydrastin für pharmazeutische Zwecke* darf nur ein blau fluorescierender Flecken in 70 mm

Abstand vom Startpunkt sichtbar sein. Eine weitere Fluorescenz in135 mm Abstand deutet die Verunreinigung des Präparates mit Hydrastinin an.

[1] Ann. pharmac. franç. **15**, 119—123 (1957). Centre hospitalier, Grenoble (Frankreich). — [2] Biol. médicale **45**, 600 (1956). K. Söllner

Über die Möglichkeit der Trennung des Morphins von den Alkaloiden Codein, Narcotin, Thebain, Papaverin und Narcein mit Hilfe von Ionenaustauschern haben A. Jindra und J. Böswart[1] Untersuchungen angestellt. Die Anionenaustauscher Amberlite IRA 400, Lewatit MN, Wofatit L 150 und L 160 adsorbieren Morphin aus wäßrigem und methanolischem Medium quantitativ. Die quantitative Elution mit 1 n Salzsäure gelingt nur im Falle Amberlite IRA 400 und Lewatit MN. Lewatit MN scheint der geeignetste Austauscher zu sein. Morphin kann quantitativ von den wichtigsten Opiumalkaloiden getrennt werden. In der Gruppe der Kationenaustauscher (Wofatit F, Lewatit PN, Staionit, Lewatit KSN) hat sich Wofatit F sehr gut bewährt. Die Eluierung wird in diesem Falle mit 3—5%iger Ammoniaklösung durchgeführt. Die Eluierung mit methanolhaltiger Ammoniaklösung verläuft zwar am Anfang schneller, zu Ende jedoch sehr langsam.

[1] Československ. Farmac. **6**, 77—82 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., engl. u. russ. Zus.fass.). Inst. f. Heilpflanzenforsch. Prag (ČSR). Z. Stejskal

Die Extraktion der Opiumalkaloide aus Mohnköpfen (Mohnstroh) erfolgt nach J. Böswart und A. Jindra[1] am besten im alkalischen, wäßrigen oder methanolischen Medium unter Erwärmung. Extraktion mit reinem Methanol liefert die reinsten Extrakte mit dem niedrigsten Gehalt an Ballaststoffen. Doch werden auf diese Art nur etwa 50% des vorhandenen Morphins aus dem Pflanzenmaterial gewonnen. Aus dem methanolischen Extrakt kann das Morphin auf dem Anionenaustauscher Lewatit MN quantitativ adsorbiert und von den anderen Opiumalkaloiden getrennt werden. Auf dem Kationenaustauscher Wofatit F wird das Morphin am besten aus wäßriger Lösung gebunden und kann dann mit 5%iger Ammoniaklösung eluiert werden[2]. Zur Trennung des Morphins von den übrigen Alkaloiden bedient man sich zweier Austauschsäulen. Aus dem Wasserextrakte werden die Alkaloide auf Wofatit F aufgefangen und auf die andere Säule ausgewaschen, die den Austauscher Lewatit MN enthält. Hier wird das Morphin gebunden, während die übrigen Alkaloide in der Lösung bleiben. Das Morphin wird mit Salzsäure ausgewaschen und in üblicher Arbeitsweise polarographisch bestimmt.

[1] Československ. Farmac. **6**, 82—87 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., engl. u. russ. Zus.fass.). Inst. f. Heilpflanzenforsch. Prag (ČSR). — [2] Vgl. das vorstehende Referat. Z. Stejskal

Die Trennung der Opiumalkaloide und ihre Reinheitsprüfung mit Hilfe der Papierchromatographie bearbeiten J. Büchi und H. Schumacher[1] im Anschluß an eine vorhergehende Arbeit[2]. Bei Einhaltung der früher[2] beschriebenen Versuchsbedingungen (Verfahren A) benutzt man auf p_H 3,5 gepuffertes Papier und als mobile Phase das organische Lösungsmittel[2]. Die Alkaloide zeigen dann folgende R_f-Werte: *Morphin* 0,03, *Codein* 0,09, *Cryptopin* 0,15, *Thebain* 0,39, *Narcein* 0,47, *Papaverin* 0,76 und *Narcotin* 0,86. Nach dieser Technik lassen sich die Basen von Opialum Ph. Helv. V und Extractum Opii Ph. Helv. V eindeutig auftrennen. Zur Sichtbarmachung ist die Besprühung mit Dragendorff-Reagens am besten geeignet, da es die größte Empfindlichkeit besitzt. Das Original enthält jedoch auch Tabellen mit anderen Nachweisreagentien für die Opiumalkaloide sowie die Empfindlichkeitsgrenzen der Alkaloide. Für die Reinheitsprüfung der offizinellen Opiumbasen bzw. ihrer Salze verlangen Verff., daß die Stoffe bei der nach der beschriebenen Technik durchgeführten papierchromatographischen Entwicklung nur

einen Farbflecken mit dem oben angeführten R_f-Wert zeigen dürfen. Die Arbeit enthält eine Besprechung von 33 Literaturzitaten über die papierchromatographische Auftrennung von Opiumalkaloiden.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 273—288 (1957). Pharm. Inst. Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Schweiz). — [2] Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 75 (1957); vgl. diese Z. **159**, 378 (1958). K. Söllner

Die Papierchromatographie von Opiumalkaloiden, insbesondere von Morphin und seinen Derivaten beschreibt A. A. A. Rahman[1]. Man entwickelt die in Form 1%iger Lösungen ihrer Salze in Wasser auf Darieux-Papier aufgetragenen Alkaloide nach einer von Verf. früher[2] beschriebenen, modifizierten Methode von R. Munier und M. Macheboeuf unter Verwendung eines Fließmittels bestehend aus 100 Tl. n-Butanol, 30 Tl. Essigsäure und Wasser bis zur Sättigung. Beim Besprühen der getrockneten Chromatogramme mit modifiziertem Dragendorff-Reagens[2] erscheinen alle Alkaloide als orangerote Flecken, wobei die Empfindlichkeitsgrenze für Morphin bei 0,1 mg, für die übrigen Basen bei 0,05 mg liegt. Bei Durchführung dieser Technik werden folgende mittlere R_f-Werte erhalten: *Morphin* 0,72, *Codein* 0,82, *Dionin* 0,84, *Heroin* 0,84, *Narcotin* 0,90, *Papaverin* 0,88, *Thebain* 0,89, *Dihydrocodeinonbitartrat* 0,78, *Dihydromorphinonhydrochlorid* 0,83, *Oxydihydrocodeinonhydrochlorid* 0,77. Verwendet man das System: 100 Tl. n-Butanol, 12,5 Tl. konz. Salzsäure, Wasser bis zur Sättigung, so betragen die R_f-Werte der Alkaloide in der oben angeführten Reihenfolge: 0,68; 0,78; 0,68; 0,88; 0,92; 0,92; 0,94; 0,88; 0,79; 0,74.

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290**, 321—325 (1957). Univ. Kairo (Ägypten). — [2] The proceedings of the Pharm. Soc. of Egypt 1954, November. K. Söllner

Die papierchromatographische Erfassung der Inhaltsstoffe von Opiumtinktur (I), Pantopon (II)- und Spasmalgin (III)-Ampullen führt A. A. A. Rahman[1] nach einem früher von ihm mitgeteilten Verfahren[2] durch. Bei Verwendung einer Mischung von 100 g n-Butanol, 30 g Essigsäure und Wasser bis zur Sättigung als Fließmittel erhält man bei I Flecken mit den mittleren R_f-Werten: 0,73 (Morphin), 0,81 (Codein) und 0,89 (Narcotin); bei II 0,72 (Morphin), 0,82 (Codein) und 0,90 (Narcotin); bei III 0,67—0,78 (Morphin), 0,77—0,87 (Codein) und 0,84—0.93 (Papaverin). Verwendet man als mobile Phase ein Gemisch von 100 g n-Butanol, 12,5 g konz. Salzsäure und Wasser bis zur Sättigung, so betragen die mittleren R_f-Werte für die gleichen Alkaloide bei I 0,68; 0,79; 0,91, bei II 0,64—0,71; 0,77 bis 0,82; 0,83—0,90 und bei III 0,69 (Morphin) und 0,88 (anscheinend eine Überlagerung von Codein und Papaverin).

[1] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290**, 326—329 (1957). Univ. Kairo (Ägypten). — [2] Vgl. das vorstehende Referat. K. Söllner

Über die Abtrennung des Morphins aus Opium mit Hilfe von Ionenaustauschern berichten J. Böswart und A. Jindra[1]. Der Austauscher Lewatit MN liefert die günstigsten Ergebnisse mit Opiumextrakten, die mit heißem Wasser hergestellt worden sind. Beim Eluieren mit 1 n Salzsäure wird das Morphin quantitativ im Eluat erhalten. Auch der Methanolextrakt liefert befriedigende Werte. Der Kationenaustauscher Wofatit F gibt bei mit heißem Wasser hergestellten Extrakten ebenfalls sehr gute Ergebnisse, noch besser bewähren sich hier mit $Ba(OH)_2$-Lösung gewonnene Extrakte. Die Verfahren eignen sich zu einer einfachen, genügend genauen Bestimmung des Morphins im Opium.

[1] Československ. Farmac. **6**, 145—147 (1957) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsch. u. engl. Zus.fass.). Inst f. Heilpflanzenforsch. Prag (ČSR). Z. Stejskal

K. Matsumoto[1] hat die *polarographische Bestimmung von Morphin*[2] *in Injektionslösungen, Opiumextrakt, Opiumtinktur und Opiumpulver* dadurch verbessert, daß an Stelle einer Extraktion eine Vortrennung an Amberlite IRA-411 als stark basischem Anionaustauscher vorgeschaltet und anschließend mit 1 n Salzsäure eluiert wird. Im Eluat kann dann Morphin nach Nitrosierung polarographiert werden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **77**, 367—370 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Public Health Lab., Gifu (Japan). — [2] J. pharmac. Soc. Japan **72**, 1393 (1952); vgl. diese Z. **140**, 362 (1933). K. Cruse

Die photometrische Bestimmung von Reserpin auf Grund der Färbung mit Xanthydrol empfiehlt Z. Jung[1]. Das Verfahren hat den Vorzug, daß die Stoffe, mit denen Reserpin in der Therapie kombiniert zu sein pflegt, nicht stören (Protoveratin, Methylester der Phenyl-α-piperidylessigsäure, Hexamethonium, 1,4-Dihydrazinophthalazin). — *Ausführung.* 50—250 μg Reserpin werden mit 5 ml frisch bereiteter Xanthydrollösung versetzt (40 mg Xanthydrol, 100 ml Eisessig und 1 ml 35%ige Salzsäure). Man verschließt die Proberöhre mit einem Wattepfropfen und legt genau 15 min lang in ein kochendes Wasserbad. Hierauf kühlt man im Eisbad auf Zimmertemperatur und mißt bei 515 mμ gegen eine genau gleichartig behandelte Reagenslösung. — Zur Reserpinbestimmung in Tabletten ohne farbige oder adsorbierende Zusätze versetzt man eine 1 mg Reserpin entsprechende Probemenge mit 10 ml 2%iger Weinsäurelösung, schüttelt 3mal mit je 8 ml Chloroform aus, füllt die vereinigten Extrakte mit Äthanol auf 25 ml auf und verwendet 5 ml davon zur Analyse. Man verdampft sie zur Trockne und behandelt weiter wie beschrieben. Bei Tabletten mit farbigen Zusätzen erfolgt die Extraktion mit $CHCl_3$ aus gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Die vereinigten Chloroformextrakte, die mitunter durch Zersetzungsprodukte gefärbt sind, werden vor der Weiterbehandlung zweckmäßig mit 2%iger Weinsäurelösung ausgeschüttelt. Tabletten mit adsorbierenden Zusätzen (Rausedyl) werden zunächst 3mal mit 2%iger Weinsäurelösung ausgeschüttelt und jedesmal zentrifugiert. Die klaren Zentrifugate werden wie angegeben weiterbehandelt. Sind noch farbige Zusätze vorhanden (Serpantonil, Serpasil Ciba), muß der Chloroformextrakt noch mit 10 ml gesätt. $NaHCO_3$-Lösung ausgeschüttelt werden.

[1] Českoslov. Farmac. **6**, 299—302 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsch., engl. u. russ. Zus.fass.). Staatsanst. f. Arzneimittelkontrolle Prag (ČSR). Z. Stejskal

Reserpin, Reserpinsäure und Yohimbin trennt F. Machovičová[1] mit Hilfe der Papierchromatographie. Es wird mit chromatographischem Papier, das mit 40% Methanol-Formamid imprägniert ist, und mit folgenden Lösungen gearbeitet: Benzol, Chloroform, Benzol-Chloroform (1:1) und Benzol-Chloroform (2:8), jeweils mit Formamid gesättigt. Für nicht imprägniertes Papier wurden folgende Systeme benutzt: n-Butanol-Pyridin-Wasser (4:1:5) und (5:3:2) und Äthylacetat-Pyridin-Wasser (2:1:2). Reserpinsäure und Yohimbin bleiben in allen Fällen am Start, während Reserpin zufriedenstellende R_f-Werte liefert. Am besten bewährt sich das System Benzol-Chloroform (1:1). Reserpin hat hier den R_f-Wert 0,40. Das Verfahren eignet sich zur Identifizierung von Reserpin in Tabletten. Mit basischen und n-butanolhaltigen Systemen kann man die Reserpinsäure und das Yohimbin trennen. Die Kombination dieser Methoden ermöglicht dann alle drei Alkaloide zu isolieren. Die Sichtbarmachung der Flecken erfolgt auf Grund der Fluorescenz im UV-Licht.

[1] Českoslov. Farmac **6**, 310—311 (1957) [Slowakisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. Arzneimittelkontrolle Bratislava (Preßburg) (ČSR).
Z. Stejskal

Für die Bestimmung von Veritol (I) und Paredrine (Pulsoton, II) schlagen E. Varga und G. Vastagh[1] ein bromatometrisches Verfahren vor. *Durchführung.* Man verdünnt 5 ml einer mit 10%iger Schwefelsäure bereiteten Lösung von etwa 4 mg I/ml oder 2,5 mg II/ml in einem 200 ml Erlenmeyer-Schliffkolben mit 10 ml Wasser und fügt 10 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung, etwa 0,5 g Kaliumbromid und 5 ml 50%ige Schwefelsäure zu. Nach dem Umschütteln versetzt man den Kolbeninhalt mit 0,5 g Kaliumjodid und verdünnt mit 50 ml Wasser. Nach Zusatz von Stärkelösung als Indicator titriert man das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung zurück. Auf gleiche Weise wird ein Blindversuch ohne Zugabe von I (oder II) durchgeführt und der hierbei festgestellte Thiosulfatverbrauch für die Berechnung zugrunde gelegt. 1 ml verbrauchte 0,1 n Kaliumbromatlösung entspricht 0,004125 g I-Base (0,0053511 g I-Sulfat) bzw. 0,00252 g II-Base. — Die direkte Titration mit Bromatlösung (bis zur Gelbfärbung) ist nicht zu empfehlen, da die endgültige Gelbfärbung der Lösungen nur sehr langsam auftritt.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 149—152 (1957). Staatl. Inst. Hygiene Budapest (Ungarn). K. Söllner

Zur mikroanalytischen Bestimmung von Weinsäure in Säuregemischen haben K. Luthardt und R. Pohloudek-Fabini[1] die von F. P. Underhill u. Mitarb.[2] bzw. K. Schreier und W. Hack[3] beschriebenen Farbreaktionen zu brauchbaren photometrischen Verfahren ausgearbeitet. Nach erfolgter papierchromatographischer Trennung der Säuregemische wird die Weinsäure im Eluat nach einem der beiden nachfolgend angegebenen Verfahren colorimetrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* A. (Für Weinsäuremengen von 20—90 μg). Die wäßrige Lösung oder das wäßrige Eluat (höchstens 4 ml) wird mit 0,5 ml kalt gesättigter Ammoniummetavanadatlösung versetzt (5 g Ammoniummetavanadat werden mit 100 ml Wasser etwa 2 min kräftig geschüttelt; man läßt 12 Std stehen und verwendet die klare überstehende Lösung) und im 5 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach genau 10 min mißt man die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung im Pulfrich-Photometer (Filter S 42) unter Verwendung von 5 cm-Küvetten gegen Wasser. — B. (Für Weinsäuremengen von 20—100 μg). Das wäßrige Eluat wird im Vakuum zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 2 ml frisch bereiteter 4%iger p-Dimethylaminobenzaldehydlösung versetzt (0,4 g des Reagenses werden in 10 ml wasserfreiem, frisch destilliertem Essigsäureanhydrid gelöst) und 10 min auf 140 $\pm$ 2° C erhitzt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, füllt nach genau 10 min im 5 ml-Meßkolben mit Essigsäureanhydrid zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung im Pulfrich-Photometer (Filter S 53) unter Verwendung von 1 cm-Küvetten gegen Wasser. An Hand von Eichkurven wird ausgewertet. — In den untersuchten Konzentrationsbereichen folgen die Kurven dem Lambert-Beerschen Gesetz. Ergebnisse von Modellanalysen bestätigen die Reproduzierbarkeit beider Verfahren. Für die Reaktion mit Ammoniummetavanadat muß zur chromatographischen Trennung gewaschenes Papier verwendet werden (man wäscht in der Reihenfolge: 2 n Essigsäure, dest. Wasser, 0,1 n Ammoniakflüssigkeit, dest. Wasser, organische Phase) und dessen Blindwert berücksichtigt werden. Die Fehlerbreite beträgt für A $\pm$ 3%, für B $\pm$ 5%.

[1] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 453—457 (1957). Pharm.-chem. Inst., Univ. Greifswald. — [2] J. Pharmacol. exp. Therapeut. **43**, 351 (1931); **43**, 359, 381 (1931); vgl. auch diese Z. **104**, 365 (1936). — [3] Naturwissenschaften **43**, 178 (1956); vgl. diese Z. **154**, 377 (1957). K. Machner